



Macro-mesoporous alumina produced by the sol-gel method for heterogeneous catalysis application

Aline Ribeiro Passos

► To cite this version:

Aline Ribeiro Passos. Macro-mesoporous alumina produced by the sol-gel method for heterogeneous catalysis application. Catalysis. Université Paris Sud - Paris XI; Universidade estadual paulista (São Paulo, Brésil), 2015. Portuguese. NNT : 2015PA112140 . tel-01285302

HAL Id: tel-01285302

<https://theses.hal.science/tel-01285302>

Submitted on 9 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : Synchrotron SOLEIL

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Aline RIBEIRO PASSOS

**Alumines macro- mésoporeuses produites par procédé sol-gel
pour une application en catalyse hétérogène**

Soutenue le 22/07/2015

Composition du jury :

Président :

Rapporteurs :

Examineur :

Co-Directeur de thèse :

Co-Directeur de thèse :

Pedro DE OLIVEIRA

Sylvain CRISTOL

Douglas GOUVEA

Victor Luis dos Santos Teixeira DA SILVA

Valérie BRIOIS

Celso VALENTIM SANTILLI

Professeur (Université Paris Sud)

Professeur (Université Lille 1)

Professeur (USP)

Professeur (UFRJ-COPPE)

Directrice de Recherches CNRS (Synchrotron SOLEIL)

Professeur (UNESP)

ALINE RIBEIRO PASSOS

Tese de Doutorado nos termos da
Convenção de Co-Tutela com a
Université de Paris Sud XI - França,
apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Química.

Araraquara, 22 de julho de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Orientador/Brasil)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP

Dr^a. VALÉRIE BRIOIS (Orientadora/França)
French National Centes for Cientific Research/ Université Paris-SUD XI / Paris -França.

Prof. Dr. PEDRO DE OLIVEIRA
Laboratoire de Chimie Physique/ Université Paris-SUD XI / Paris - França

Prof. Dr. SYLVAIN CRISTOL
Sciences et Technologies / Université Lille 1 / Villeneuve-d'Ascq - França.

Prof. Dr. VICTOR LUIS DOS SANTOS TEIXEIRA DA SILVA
Centro de Tecnologia / UFRJ / Rio de Janeiro – RJ.

Prof. Dr. DOUGLAS GOUVÊA
Escola Politécnica / USP / São Paulo - SP.

Dados Curriculares

Nome: Aline Ribeiro Passos

Data de nascimento: 15 de março de 1986

Nacionalidade: Brasileira

Endereço residencial: Av Altino Correa de Almeida Moraes, 49. Apto 02. Jardim Morumbi. 14801-080. Araraquara/SP

Formação Acadêmica

- Ensino Fundamental

E.E. Dr. Lélío de Almeida no período de 1991 -1997.

E.E. São Marcos no período de 1997-2000

- Ensino Médio

E.E. São Marcos no período de 2001 - 2003.

- Ensino Superior

- Graduada no curso de Licenciatura Plena em Química pela Universidade Federal de Lavras em Lavras/MG (2005 – 2009).

Monografia: Síntese e uso do compósito Sn/Nb₂O₅ para adsorção e degradação de compostos nitrogenados

- Mestrado em química, área de concentração: Físico-Química, Título: *“Preparação de aluminas porosas hierarquicamente estruturadas”* sob a orientação do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli e co-orientação do Prof. Dr. Leandro Martins, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara (2009 a 2011) com auxílio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Publicações em periódicos

- Cassinelli, W. H.; Martins, L.; Passos, A. R.; Pulcinelli, S. H.; Rochet, A.; Briois, V.; Santilli, C. V. Correlation between structural and catalytic properties of copper supported on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction. ChemCatChem, v. 7, p. 1668-1677, 2015.

- Passos, A. R.; Martins, L.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; BRIOIS, V. Effect of the balance between Co(II) and Co(0) oxidation states on the catalytic activity of cobalt catalysts for Ethanol Steam Reforming. *Catalysis Today*, v. 229, p. 88-94, 2014.
- Cassinelli, W. H.; Martins, L.; Passos, A. R.; Pulcinelli, S. H. ; Santilli, C. V.; Rochet, A.; Briois, V. Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst. *Catalysis Today*, v. 229, p. 114-122, 2013.
- Passos, A. R.; Martins, L.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. Design of hierarchical porous aluminas by using one-pot synthesis and different calcination temperatures. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 45, p. 90, 2012.
- Passos, A. R.; Martins, L.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. Construção de uma câmara para monitoramento in situ do processo de secagem de geis e sólidos porosos. *Química Nova*, v. 34, p. 1455-1458, 2011.
- Cantão, F. O.; Melo, W. C.; Oliveira, L. C. A.; Passos, A. R.; Silva, A. C. Utilization of Sn/Nb₂O₅ composite for the removal of methylene blue. *Química Nova*, v. 33, p. 528-531, 2010.

Comunicações orais em conferências

- Preparação de espumas de aluminas macro/mesoporosas utilizando o processo sol-gel. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Cuiabá, Brasil. 2014.
- Ethanol steam reforming on hierarchical porous alumina supported cobalt catalysts. EMRS Spring Meeting. Strasbourg, França. 2013.
- In situ and operando XAS investigations of metal-support interactions in Co/Al₂O₃ catalysts for Ethanol Steam Reforming. Journée du GdR C(RS)2 Catalyse, Réactivité de Surface et Rayonnement Synchrotron. Lille, França. 2013.

- Macro/mesoporous alumina synthesized via integration of sol-gel and phase separation processes. XVII International Sol-Gel Conference. Madrid, Espanha. 2013.
- Avaliação das transformações térmicas na estrutura porosa de espumas de alumina a partir do monitoramento in situ por SAXS. 22 Reunião Anual de Usuários do LNLS/CNPEM. Campinas, Brasil. 2012.
- Synthesis and characterization of hierarchically structured porous aluminas for application in catalysis. 16º Congresso Brasileiro de Catálise. Campos do Jordão, Brasil. 2011

Palestras

- Supported Catalysts. Simpósio em Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia: Impacto da Cristalografia nas Diferentes Áreas da Ciência. Módulo II: X-Ray Absorption. Araraquara, Brasil. 2014.

“Plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que
alguém lhe traga flores.”

William Shakespeare

Dedico este trabalho aos meus amados pais
Afonso e Júnia e aos meus queridos irmãos
Samuel e Thiago.

Agradecimentos

Ao professor Celso Santilli pela oportunidade, orientação e por todo ensinamento. A doutora Valérie Briois pela dedicação, por todo ensinamento e pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Ao professor Leandro Martins pela co-orientação e ensinamentos.

Aos meus pais que não pouparam esforços para minha formação, seja pessoal ou profissional, agradeço por todo apoio e amor. Aos meus irmãos pela amizade, apoio e carinho.

Aos amigos do Grupo de Físico-Química de Materiais, Bianca, Marlon, Bruno, Wellington, Álvaro, Rodolfo, Yane, Celso, Fábio, Douglas, Ana, Samara, Gustavo, Mayte, Jorge, Laurianne, Ariane, Rodrigo, Marina, Nalva e Fernanda, por toda ajuda, pela amizade e alegria que tornava o trabalho ainda mais prazeroso. Um agradecimento especial a Fernanda, Douglas, Bianca, Fábio e Danúbia por todos os churrascos e happy hours que tornaram a vida em Araraquara muito mais divertida. E aos amigos de longa data do GFQM, Nalva e Fábio pelas discussões, ensinamentos e ajuda. À Bianca pela companhia de almoço, amizade e apoio. Aos amigos do GPCat pela amizade, em especial a Mariana.

Aos professores Sandra Pulcinelli e Peter Hammer pela convivência e por toda ajuda. Um agradecimento especial a professora Sandra por toda ajuda com a co-tutela e os conselhos.

Ao funcionário Ricardo pela ajuda, amizade e alegria. A todos os funcionários do Instituto de Química, da biblioteca e da seção de pós-graduação pela receptividade, paciência e dedicação dispensada.

Um merci a todos os amigos franceses, a equipe da linha de luz SAMBA e ROCK do Síncrotron SOLEIL por todo ensinamento e ajuda, Stéphanie, Laurent, Camille, Emiliano, Andrea, Guillaume e Anastasiia. A Stéphanie e Karine do laboratório de chimie por toda ajuda e amizade. A Amélie e Florian pela amizade, discussões e ajuda. Um grande merci aos amigos da Cité Universitaire que foram muito importantes na minha estadia na França.

À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro. E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Resumo

Alumina é um suporte importante em catálise heterogênea. O controle das propriedades física e texturais pode melhorar seu desempenho como suporte em aplicações de catálise. Os catalisadores de cobalto são conhecidos por apresentarem excelente performance na reação de reforma de etanol (ESR) devido a elevada capacidade de quebra das ligações C-H e C-C. Muitos estudos visam correlacionar as propriedades das aluminas com o desempenho dos catalisadores. As aluminas exibem uma química de superfície complexa que pode ser controlada pelo método de preparação. Neste trabalho aluminas com meso e macroporos foram obtidas usando o método sol-gel acompanhado de separação de fases. Nesta estratégia integrativa a gelatinização e a separação de fases ocorrem de maneira espontânea no sistema contendo um indutor de separação de fases. Diferentes alumina foram produzidas a partir do isopropóxido e cloreto de alumínio e do óxido de polietileno e óxido de polipropileno como indutores de separação de fases. A escolha apropriada da composição de partida permite o controle do tamanho e volume dos poros. Os macroporos são formados como resultado da separação de fases após remoção do indutor de separação de fases, enquanto os mesoporos são formados entre as partículas do xerogel. As diferentes aluminas porosas preparadas e uma alumina comercial foram utilizadas como suporte de catalisadores de cobalto. Os precursores óxidos dos catalisadores obtidos após calcinação são compostos pelas fases Co_3O_4 e CoAl_2O_4 , esta última em maior quantidade nas aluminas sintetizadas via sol-gel. As aluminas sol-gel possuem maior proporção de Al em sítios octaédricos e grupos hidroxilas superficiais do que a alumina comercial, verificou-se que estas características podem facilitar a migração de íons de Co na rede da alumina levando a maior formação de CoAl_2O_4 . Os catalisadores foram caracterizados em condições reais de ativação e reação pela combinação de Quick-XAS (espectroscopia de absorção de raios X) para monitoramento das mudanças da ordem local do Co com resolução temporal e espectroscopia de Raman e Massas para monitoramento dos produtos da reação. Se a espécie ativa na ESR é sem dúvidas o Co^0 , foi demonstrado que o desempenho catalítico depende também da proporção $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ obtida ao final da ativação, obtendo menores proporções $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ não permite a limpeza da superfície do catalisador por oxidação das espécies C^* durante a ESR. Como conclusão importante do trabalho aqui reportado, foi evidenciado que o óxido de cobalto (CoO) desempenha um papel importante na estabilidade do catalisador ao longo do tempo através da oxidação dos átomos de carbono adsorvidos. Então o controle da proporção $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ parece ser a chave para a produção de catalisadores eficientes de cobalto suportados em alumina na reação de reforma de etanol e a escolha do suporte é essencial para o controle das espécies ativas de cobalto.

Palavras chave: alumina, sol-gel, porosidade hierárquica, cobalto, XAS, reação de reforma de etanol

Résumé

L'alumine est un support important en catalyse hétérogène. Le contrôle de ses propriétés physiques et texturales permet d'en améliorer les performances comme support pour des applications en catalyse. Les catalyseurs à base de cobalt sont connus pour présenter d'excellentes performances pour la réaction de reformage de l'éthanol (RRE) du fait de leur grande affinité à cliver les liaisons C-H et C-C. De nombreuses études ont visé à corrélérer les propriétés de l'alumine avec celles des catalyseurs. L'alumine présente une chimie de surface plutôt complexe qui peut être contrôlée par le mode de préparation. Dans ce travail, des aluminas possédant des méso- et macropores ont été obtenues par voie sol-gel dans un mode de préparation « one-pot » accompagnée par une séparation de phases. Dans cette stratégie intégrative, les deux procédés, gélification et séparation de phases, surviennent spontanément dans les systèmes contenant un inducteur de séparation de phase. Les différentes aluminas ont été synthétisées à partir d'isopropoxyde ou de chlorure d'aluminium et de polyéthylène oxyde ou polypropylène oxyde utilisés comme inducteur de séparation de phases. Le choix approprié des compositions des réactifs permet le contrôle de la taille et volume des pores. La formation des macropores résulte du processus de séparation de phase après décomposition par calcination de l'inducteur alors que l'espace entre particules formant le squelette du xerogel constitue la structure mésoporeuse. Les différentes aluminas poreuses ainsi préparées et une alumine commerciale ont été utilisées comme supports de catalyseurs de cobalt par imprégnation par voie humide. Les précurseurs oxydes du catalyseur obtenu après calcination sont composés de phases de type Co_3O_4 et CoAl_2O_4 , cette dernière étant en quantité plus importante dans les aluminas synthétiques. Comme les aluminas sol-gel sont caractérisées par une plus grande proportion d'aluminium en site octaédrique et de groupement hydroxyles de surface que l'alumine commerciale, nous avons proposé que ces caractéristiques facilitent la migration du Cobalt dans le réseau alumine et explique la formation plus importante de phase de type CoAl_2O_4 . Les catalyseurs ont été caractérisés pendant l'activation et en conditions réelles de fonctionnement RRE par EXAFS rapide pour suivre l'évolution de l'ordre local du cobalt et par spectroscopie Raman et spectrométrie de masse résolues dans le temps pour l'analyse des produits de réaction. Si l'espèce active est indiscutablement Co^0 , nous avons montré que les performances catalytiques dépendent aussi du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ obtenu après activation, dans le sens où de faibles rapports $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ne permettront pas de nettoyer la surface du catalyseur par oxydation du coke formé lorsque la réaction de reformage de l'éthanol opère. Une conclusion importante de ce travail est la mise en évidence du rôle joué par l'oxyde cobalt (CoO) dans la stabilité du catalyseur à travers la promotion de l'oxydation des espèces carbonées déposées en surface. Ainsi le contrôle du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ apparaît comme un élément capital pour la conception de catalyseurs performants à base de cobalt pour la réaction de reformage de l'éthanol, le choix du support étant essentiel pour le contrôle de ce rapport.

Mots-clefs: alumine, sol-gel, porosité hiérarchique, cobalt, SAX, réaction de reformage de l'éthanol

Abstract

Alumina is an important support for heterogeneous catalysts. The matching of appropriate alumina physical properties and controlled textural properties can improve its performance as support in catalysis applications. Cobalt based catalysts have been reported to have a good ethanol steam reforming (ESR) performance due to their high activity for the cleavage of C-H and C-C bonds. Many studies have been conducted about the effects of alumina properties on the cobalt catalysts properties. Alumina exhibits a rather complex surface chemistry which can be controlled by the preparation procedure. In this work alumina samples with macro and mesoporous structure were obtained using the one-pot sol-gel synthesis accompanied by phase separation. In this integrative strategy both processes, gelation and phase separation, spontaneously occur in system containing the presence of the phase separation inducer. The different aluminas were produced by using as aluminum reactants, aluminum isopropoxide and chloride and polyethylene oxide or polypropylene oxide as phase separation inducer. Appropriate choice of the starting composition allows the control the pore size and volume. Macroporous are formed as a result of phase separation after burning the phase separation inducer, while voids between particles of the xerogel skeletons form a mesoporous structures. The different alumina porous alumina and commercial alumina were used as supports for preparing by wetness impregnation cobalt-based catalyst. The oxidic catalyst precursors obtained after calcination are composed of Co_3O_4 and CoAl_2O_4 -like phases, the latter being in higher proportions in the sol-gel alumina than in the commercial one. As the sol-gel alumina presents a larger amount of octahedral Al^{VI} sites and surface hydroxyl groups than the commercial alumina, it was assumed that these features can facilitate the migration of Co ions into the alumina network leading to formation of the greatest amount of CoAl_2O_4 . The catalysts were characterized under realistic activation and reaction conditions by the combination of Quick-XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) for monitoring the change of the local order around Co with time-resolved Raman and Mass spectroscopy for monitoring reaction products. If the $\text{Co}(0)$ species is undoubtedly the active species for ESR, the catalytic performance has been clearly shown to be affected by the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ratio obtained after activation, getting lower $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ratios will not allow to clean the surface of the catalyst by oxidation of C^* as ESR is running. As an important conclusion of the work reported herein, we have evidenced that the cobalt oxide (CoO) plays a key role in the stability over time of the catalyst through oxidation of adsorbed and reactive carbon atoms. Then the control of the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ratio appears to be one of the key issues in the design of efficient cobalt alumina-supported ethanol steam reforming catalysts and the choice of the support is essential for controlling this ratio of active cobalt species.

Keywords: alumina, sol-gel, hierarchical porosity, cobalt, XAS, ethanol reforming reaction

Résumé étendu

Introduction

L'alumine est un matériau très étudié de par ses propriétés catalytiques, optiques, électroniques et biomédicales.¹ Son bas coût de production et sa disponibilité à une grande échelle la rend attractive pour une vaste gamme d'applications.² Aujourd'hui de nombreux efforts portent sur la production d'alumines à porosité contrôlée à l'échelle du micromètre au nanomètre, l'objectif étant d'obtenir des matériaux avec des surfaces spécifiques élevées, présentant des distributions étroites de tailles et grand volume de pores.³

Les céramiques à structure hiérarchique de pores, comme par exemple les matériaux macroporeux ($d > 50\text{nm}$) ayant des parois constituées de mésopores ($2\text{nm} < d < 50\text{ nm}$), sont aujourd'hui très intéressantes pour toutes les applications où l'efficacité est limitée par le transport de matière.¹ Ces matériaux présentent une bonne stabilité tant chimique que mécanique.⁴ Chaque famille de pores remplit une fonction spécifique: les macropores fonctionnent comme des canaux et facilitent le transport de matière alors que les mésopores confèrent une grande surface spécifique.⁵⁻¹¹

Les méthodes d'élaboration basées sur le procédé sol-gel sont très prometteuses pour la préparation de céramiques et verres poreux. Des monolithes céramiques avec une structure bien définie faite de macropores et mésopores ont ainsi été obtenus en conjugant méthode sol-gel et séparation de phase.^{5, 6, 8} Dans ce système, la transition sol-gel survient simultanément à la séparation de phases de type décomposition spinodale ce qui conduit à la formation spontanée de deux phases: la phase gel et la phase riche en solvant.⁵ Les réactions de polycondensation produisent un gel humide avec une structure bicontinue, dans laquelle la phase gel et la phase riche en solvant sont entrelacées à l'échelle micrométrique. Pour des paramètres appropriés, la phase riche en solvant est "congelée" dans le réseau du gel inorganique.⁷ Après la gélification de tout le système, la phase liquide peut être enfin retirée facilement ce qui crée des pores de taille micrométrique et nanométrique.^{9, 10}

Tokudome et al. ont accompagné la formation de gel et la séparation de phase pour des gels d'alumine en utilisant le polyéthylène oxyde (PEO) comme inducteur de séparation de phase. Ils identifièrent le mécanisme de formation

de leurs gels d'alumine en comparant les différences entre échantillons préparés avec et sans PEO. Par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), ils montrèrent que la séparation de phase de type décomposition spinodale survient en présence de PEO et séparent le PEO de l'hydroxyde d'aluminium (HA) polycondensé. La croissance et l'aggrégation de particules primaires génératrices du réseau gel survient dans la phase riche en HA.¹⁰

Les alumines à structure macro- et mésoporeuse ont un grand potentiel d'applications en catalyse. En effet, la combinaison des propriétés texturales des alumines, de leurs caractéristiques intrinsèques acido-basiques et la possibilité d'avoir un réseau poreux à structure hiérarchique les rendent particulièrement attractives comme support de catalyseur.¹²

L'utilisation des combustibles fossiles est source d'inquiétude aujourd'hui par les problèmes environnementaux qu'il génère (pollution, balance CO₂, ...) ce qui pousse notre société à considérer de nouvelles sources d'énergie dite propres.¹³ Les combustibles issus de la biomasse d'origine végétale sont considérés comme renouvelables en contribuant au cycle du carbone de l'atmosphère (le CO₂ émis durant la combustion est réabsorbé par les plantes qui sont la matière première du combustible).¹⁴ Dans ce cadre, le développement de nouveaux catalyseurs pour la conversion sélective de l'éthanol en composés d'intérêt pour la pétrochimie et la production de l'hydrogène est en enjeu important de la valorisation de la biomasse.

Ces dernières années, l'intérêt pour la réaction de reformage de l'éthanol a considérablement augmenté du fait de la production d'hydrogène qu'elle génère et qui est utilisable pour la pile à combustible. Les catalyseurs à base de Ni ou de Co associent à la fois une faible production de produits indésirables comme le méthanol et le monoxyde de carbone à une bonne résistance à l'accumulation de coke et une stabilité sur le long terme. La performance des catalyseurs est influencée par la nature du support avec notamment la production de sous-produits indésirables. Néanmoins le choix du matériau du support peut jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur et sa désactivation par formation de coke.¹⁵

Objetifs

Développer la méthodologie de production des alumines à structure hiérarchique de pores, composées de macro et mésopores par la méthode sol-gel associée au procédé de séparation de phases. Valider l'emploi de ses alumines comme support de catalyseur de à base de cobalt pour la réaction de reformage de l'éthanol.

Matériels et méthodes

Synthèse des alumines macro-mésoporeuses

Dans ce travail de thèse, la synthèse des alumines macro-mésoporeuses est basée sur une adaptation de la méthode développée par Nakanishi et al. ⁶ pour la production des silices poreuses. Ainsi l'isopropoxyde d'aluminium est dissout dans un mélange d'eau désionisée et d'éthanol. Le système est maintenu sous agitation dans un bain de glace ($T \sim 3^{\circ}\text{C}$) pendant environ ³⁰ min. Le polymère, l'oxyde de polyéthylène (PEO) est ajouté au mélange précédent qui restera sous agitation 10 min supplémentaires. Après agitation la solution homogène est transférée dans un tube de verre qui sera scellé et maintenu à 40°C pour gélifier. Le gel ainsi obtenu est vieilli environ 24h puis séché à 40°C . Enfin le matériau est calciné sous air pour retirer les directionneurs de structure.

Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation d'un sel de cobalt sur l'alumine synthétisée selon le protocole décrit ci-dessus ou par incorporation directe du cobalt pendant la synthèse de l'alumine pour avoir 10 % de Cobalt. L'imprégnation consiste à l'addition d'une solution de nitrate de cobalt sur l'alumine; le système reste sous agitation constante et chauffage jusqu'à évaporation du solvant. Le matériau est ensuite séché en étuve et calciné.

Caractérisation des matériaux

La structure poreuse d'alumine a été caractérisée par: porosimétrie au mercure, Isothermes d'adsorption/désorption d'azote, Microscopie électronique à balayage et transmission. Les alumines ont été caractérisées aussi par: diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, diffusion des rayons X aux petits angles, spectroscopie de photoélectrons et la

spectroscopie infrarouge. Les catalyseurs ont été caractérisés par réduction en température programmée, diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission, spectroscopie Raman et spectroscopie d'Absorption des rayons X. Les catalyseurs ainsi préparés sont caractérisés par QEXAFS au cours de leur activation et pendant la réaction de reformage de l'éthanol. La réduction de la phase oxyde spinelle en cobalt métallique a été effectuée sous flux d'hydrogène à 450°C. A la suite de ce processus d'activation, nous avons procédé à la mise en réaction avec un mélange avec un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de 6. Nous avons procédé à l'analyse XAS de composés par les méthodes chimiométriques MCR-ALS.

Résultats et discussion

Production d'alumine à porosité hiérarchique

Des alumines possédant des méso- et macropores ont été obtenues par voie sol-gel accompagnée par une séparation de phases. Dans cette stratégie intégrative, les deux procédés, gélification et séparation de phases, surviennent spontanément dans les systèmes contenant un inducteur de séparation de phase.

Les différentes alumines ont été synthétisées à partir d'isopropoxyde et de polyéthylène oxyde (PriPEO) ou polypropylène oxyde (PriPPO) utilisés comme inducteur de séparation de phases. La séparation de phase se produit entre la phase gel et la phase solvant, les caractérisations par l'analyse thermique et infrarouge indiquent que le polymère (PEO) est dispersé de préférence dans la phase solvant. Dans ce système le PEO ne réagit pas fortement avec l'espèce d'alumine au cours de la synthèse et la séparation des phases est dominée par la contribution entropique. La polymérisation réduit la compatibilité entre l'espèce de polymère de l'alumine et des chaînes de PEO distribuées dans la phase solvant, conduisant à une séparation de phases. Après gélatinisation, la phase riche en solvant est piégée dans la structure de gel. La formation des pores résulte du processus de séparation de phase après décomposition par calcination de l'inducteur.

Les alumines calcinées à base de PriPEO ont une surface spécifique élevée jusqu'à $675 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et un volume élevé de pores. Les résultats de porosimétrie au mercure et l'adsorption/désorption de l'azote montrent que la

taille et le volume de méso et macropores peuvent être facilement contrôlées en modifiant la quantité de l'inducteur de séparation de phase (Tableau 1). L'arrangement du polymère est responsable pour le volume de pores élevé, quand le polymère cristallise en forme de sphérulites il occupe un volume important en raison des espaces libres présents à l'intérieur de la structure conduisant à un grand volume de pores dans le matériau final.

Tableau 1. Propriétés des échantillons d'alumine.

Al_2O_3	$V_{\text{meso}}^{\text{a}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{meso}}^{\text{a}}$ (nm)	$V_{\text{macro}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{macro}}^{\text{b}}$ (μm)	$V_{\text{total}}^{\text{a,b}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$A_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Pr ⁱ -0	0,8	5,5	0,1	-	0,9	435
Pr ⁱ PEO-0,001	0,8	6,5	0,2	2,6	1,0	427
Pr ⁱ PEO-0,01	1,2	6,8	0,4	2,8	1,6	532
Pr ⁱ PEO-0,03	2,9	13,9	1,0	3,0	3,9	629
Pr ⁱ PEO-0,05	3,3	15,1	1,2	3,2	4,5	675

^aDéterminé par isotherme d'adsorption/désorption de l'azote ^bporosimétrie au mercure.

La modification de la nature de l'inducteur de séparation de phase permet de contrôler la composition chimique de l'alumine. L'alumine produite avec le polymère PPO qui a un caractère plus hydrophobe, inhibe la formation de groupes hydroxyles à l'interface entre les deux phases. Les résultats de l'analyse thermique et infra rouge après calcination indiquent que la quantité de groupes hydroxyles à la surface de l'alumine est inférieure à l'alumine produite avec le PEO (Figure 1).

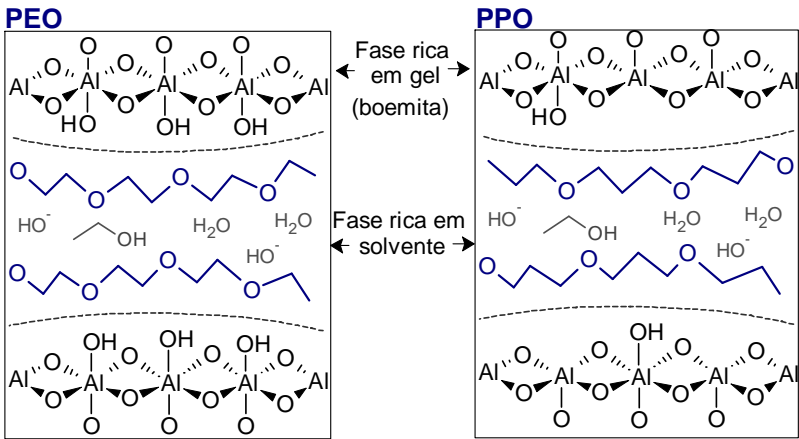


Figure 1. Representação esquemática da produção de aluminas macro e mesoporosas utilizando PEO e PPO como indutores de separação de fases.

Les alumines ont été aussi synthétisées à partir de chlorure d'aluminium et de polyéthylène oxyde (PEO) comme inducteur de séparation de phases. Les études *in situ* par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) du système au cours de la gélatinisation indique que la séparation de phase se produisant entre la phase gel et une phase riche en solvant et le PEO est de type décomposition spinodale. L'alumine synthétisée comme précurseur avec le chlorure d'aluminium a été obtenue sous la forme de monolithes avec une distribution étroite de la taille des pores, mais ont un volume de pores et surface spécifique faibles. Nous pouvons ainsi en conclure que le choix approprié des compositions des réactifs permet le contrôle de la taille et volume des pores.

Catalyseurs Co/Al₂O₃

Les différentes alumines poreuses ainsi préparées et une alumine commerciale ont été utilisées comme supports de catalyseurs de cobalt par imprégnation par voie humide. Pour mettre en évidence l'effet des supports sur la réductibilité du cobalt et sur les performances catalytiques, différents supports d'alumines poreuses préparés avec PriPEO et PriPPO ont été utilisés et comparés à une alumine commerciale (COM).

Les différences de structure et de réactivité de la surface des alumines conduisent à des différences dans l'interaction entre le cobalt et le support. Les précurseurs oxydes du catalyseur obtenus après calcination sont composés de phases de type Co₃O₄ et CoAl₂O₄. Dans les alumines sol-gel le cobalt interagissant plus fortement avec le support, une quantité plus importante de CoAl₂O₄ est présente sur le support que pour la COM (Figure 2). Comme les alumines sol-gel sont caractérisées par une plus grande proportion d'aluminium en site octaédrique (Al^{VI}) et de groupement hydroxyles de surface que l'alumine commerciale, nous avons proposé que ces caractéristiques facilitent la migration du Cobalt dans le réseau alumine et explique la formation plus importante de phase de type CoAl₂O₄. La cristallinité du support est également un paramètre important, l'alumine synthétisées à partir de chlorure d'aluminium et calciné à 600 °C (CIPEO 600 °C) dispose de une structure amorphe et favorise la formation de CoAl₂O₄ et ce composé devient la phase majeure.

Les propriétés d'alumine influencent une interaction métal-support depuis l'étape d'imprégnation et le séchage, dans ces étapes peuvent se produire au

cours de la formation d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) entre les ions Al^{3+} lixiviés à partir du support et des ions Co^{2+} . Les alumines plus réactives ont une plus grande quantité de HDL après séchage, et donc plus une grande quantité de CoAl_2O_4 après calcination. L'augmentation de la température de calcination (800 °C) modifie des propriétés de l'alumine, augmente la cristallinité, diminue la quantité de sites hydroxyles Al^{VI} et donc minimise la formation de CoAl_2O_4 .

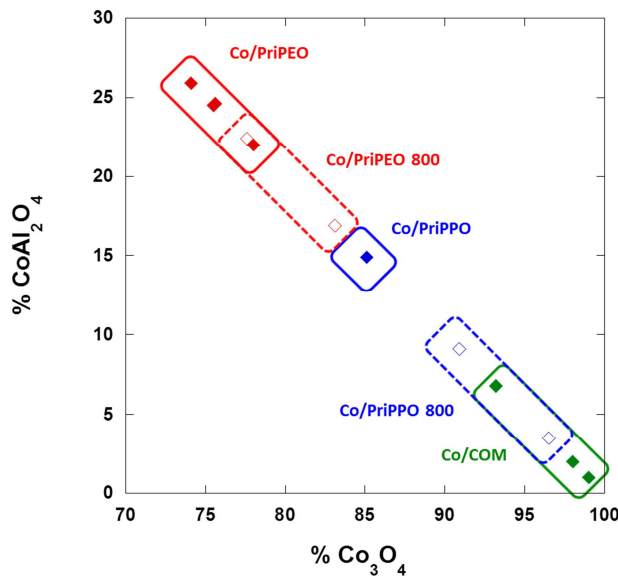


Figure 2. Composition de catalyseurs calcinés supportés sur différentes alumines.

Des études *in situ* et *operando* par XAS pendant le reformage de l'éthanol

L'étude *operando* de la réaction de reformage de l'éthanol a été effectuée à SOLEIL par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) couplée à la spectrométrie de masse et spectroscopie de Raman. Cette approche permet de caractériser les changements de structure locale et électronique du catalyseur en fonction de la température de réduction et de réaction, et d'établir une corrélation entre les changements de structure du catalyseur étudiés dans des conditions réelles de travail et l'activité du catalyseur. Dans un premier temps, la spéciation du cobalt durant l'activation du catalyseur (réduction sous H_2) a été déterminée par Quick-EXAFS (mesures avec une résolution temporelle de l'ordre de quelques secondes). L'activation conduit à la formation de quantités différentes de Co métallique pour l'alumine PriPPO, PriPEO et COM, typiquement 52, 73 et 89 % se trouve sous forme de Co^0 , le reste étant du CoO et du CoAl_2O_4 . Tous les catalyseurs sont actifs dans

la réaction de reformage de l'éthanol et des mélanges de gaz produit contenant du H_2 dans des proportions plus grandes et de petites quantités de CO_2 , CH_4 , C_2H_4 et CH_3CHO . La principale cause de désactivation des catalyseurs étudiés dans ce travail est le dépôt de coke caractérisé par RAMAN, l'analyse thermique et microscopie électronique à balayage. La production d'éthylène par déshydratation de l'éthanol est la principale cause de dépôt de coke sur les catalyseurs supportés sur différents alumines. La structure poreuse de l'alumine joue un rôle déterminant quant à la dispersion de la phase active, l'interaction avec le support et le rapport Co^{2+}/Co^0 . Nos mesures ont montré clairement que le rapport Co^{2+}/Co^0 est important pour la stabilité du catalyseur lors de la réaction (Figure 3). Il est en effet suggéré dans la littérature que les propriétés oxydantes du site CoO permettent d'inhiber la formation de coke à la surface du support. L'analyse de la conversion en éthanol mesurée par spectrométrie de masse en regard des résultats de spéciation du Co mesurés par XAS confirme cette hypothèse et montre qu'un bon compromis entre nombre de sites actifs Co^0 et nombre de site Co^{2+} semble atteint quand ce rapport approche 1/3.

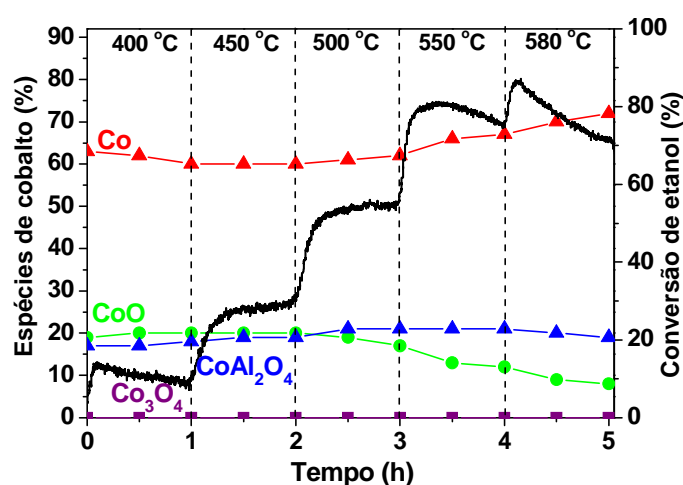


Figure 3. Corrélation entre la conversion de l'éthanol et la spéciation du cobalt au cours de la réaction pour le catalyseur Co/PrPEO.

Avec l'augmentation de la température de calcination et l'augmentation de ce rapport à 1/6, le phénomène d'inhibition de la formation de coke n'est plus respecté et le catalyseur n'est plus stable. La plus grande quantité de CoO influence la sélectivité conduisant à la formation d'une plus grande quantité d'acétaldéhyde. La quantité de $CoAl_2O_4$ est constante au cours de la réaction

de tous les catalyseurs étudiés ce qui indique que comme prévu ce type de phase ne participe pas à la désactivation du catalyseur.

Conclusions

Des alumines possédant des méso- et macropores ont été obtenues par voie sol-gel dans un mode de préparation « one-pot » accompagnée par une séparation de phases. Le choix approprié des compositions des réactifs permet le contrôle de la taille et volume des pores. Les différentes alumines poreuses ainsi préparées et une alumine commerciale ont été utilisées comme supports de catalyseurs de cobalt par imprégnation par voie humide. Les précurseurs oxydes du catalyseur obtenu après calcination sont composés de phases de type Co_3O_4 et CoAl_2O_4 , cette dernière étant en quantité plus importante dans les alumines synthétiques. Une conclusion importante de ce travail est la mise en évidence du rôle joué par l'oxyde cobalt (CoO) dans la stabilité du catalyseur à travers la promotion de l'oxydation des espèces carbonées déposées en surface. Ainsi le contrôle du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ apparaît comme un élément capital pour la conception de catalyseurs performants à base de cobalt pour la réaction de reformage de l'éthanol, le choix du support étant essentiel pour le contrôle de ce rapport.

Sumário

Capítulo I. Introdução	33
I.1 Introdução ao Capítulo I.....	34
I.2 Propriedades das aluminas.....	34
I.3 Materiais porosos hierarquicamente estruturados	37
I.4 Processo sol-gel.....	38
I.4.1 Transição sol-gel acompanhada de separação de fases.....	42
I.5 Catalisadores Co/Al ₂ O ₃	48
I.6 Reação de reforma a vapor de etanol.....	50
I.6 Objetivo geral.....	55
I.6.1 Objetivos específicos	55
Capítulo II. Parte experimental	56
II.1 Introdução ao Capítulo II.....	57
II.2 Síntese das aluminas macro-mesoporosas	57
II.2.1 Indutor de separação de fases – PEO	57
II.2.2 Indutor de separação de fases – PPO	57
II.2.3 Precursor – Cloreto de alumínio (AlCl ₃)	58
II.3 Preparação dos catalisadores.....	58
II.3.1 O papel do suporte	58
II.3.2 O papel da temperatura de calcinação do suporte	59
II.3.3 O papel da temperatura de calcinação do catalisador	59
II.4 Caracterização	59
II.4.1 Porosimetria de mercúrio.....	59
II.4.2 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio	59
II.4.3 Microscopia eletrônica de varredura	59
II.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão	60
II.4.5 Microscopia ótica	60
II.4.6 Difração de raios X	60
II.4.7 Termogravimetria.....	60
II.4.8 Ressonância magnética nuclear	61
II.4.9 Espectroscopia na região do infravermelho.....	61
II.4.10 Turbidimetria.....	61
II.4.11 Cinética de secagem	61

II.4.12 Espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	62
II.4.13 Espectroscopia de fotoelétrons.....	63
II.4.14 Redução a temperatura programada.....	63
II.4.15 Espectroscopia Raman.....	63
II.4.16 Espectroscopia de absorção de raios X (borda k do Al)	63
II.4.17 Espectroscopia de absorção de raios X (borda k do Co).....	64
II.4.17.1 Tratamento de dados de XAS.....	64
II.4.17.2 Métodos quimiométricos (MCR-ALS).....	67
II.4.17.3 Análise quimiométrica dos catalisadores suportados em diferentes suportes.....	69
II.4.17.4 Análise quimiométrica dos catalisadores durante a ativação e a reação.....	75
II.5 Reação de reforma a vapor de etanol.....	76
Capítulo III. Produção de aluminas com porosidade hierárquica	78
III.1 Introdução do Capítulo III	79
III.2 Efeito da quantidade de PEO.....	79
III.3 Efeito da quantidade de PPO.....	93
III.4 Precursor – Cloreto de alumínio.....	100
III.5 Conclusões do capítulo III.....	115
Capítulo IV. Catalisadores Co/Al ₂ O ₃	116
IV.1 Introdução ao Capítulo IV	117
IV.2 Aluminas derivadas do isopropóxido de alumínio.....	117
IV.3 Efeito do aumento da temperatura de calcinação do suporte (800 °C)	129
IV.4 Conclusões do Capítulo IV	135
Capítulo V. Estudos por XAS <i>in situ</i> e <i>operando</i> durante a reforma de etanol.....	137
V.1 Introdução do Capítulo V	138
V.2 Influência da temperatura de calcinação do catalisador	138
V.3 Aluminas derivadas do isopropóxido de alumínio.....	149
V.4 Efeito do aumento da temperatura de calcinação do suporte (800 °C)	158
V.5 Teste de estabilidade.....	162
V.6 Regeneração do catalisador.....	165
V.7 Conclusões do Capítulo V	172
Referências	176

Lista de abreviaturas

BET - Brunauer- Emmett- Teller

BJH - Barrett- Joyner - Halenda

CL - Combinação Linear

DRX - Difração de Raios X

ESR - reforma a vapor de etanol (do inglês “Ethanol Steam Reforming”)

EXAFS - Estrutura fina de absorção de raio X estendido (do inglês “Extended X-ray Absorption Fine Structure”)

FTIR - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”)

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LUCIA - do francês “Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption”

MCR-ALS - método de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (do inglês “Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares”)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

PEO - óxido de polietileno

PO - óxido de propileno

PPO - óxido de polipropileno

Prⁱ - isopropóxido

PSD - distribuição de tamanho de poros (do inglês “Pore Size Distribution”)

R_g - raio de giro

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

ROCK - do inglês “Rocking Optics for Chemical Kinetics”

SAMBA - do inglês “Spectroscopy Applied to Material Based on Absorption”

SAXS - espalhamento de raios X a baixo ângulo (do inglês “Small Angle X-ray Scattering”)

SWING - do inglês, "Small and Wide Angle X-ray Scattering"

XAS - espectroscopia de absorção de raios X (do inglês "X-ray absorption spectroscopy")

TG - termogravimetria

TEY - do inglês "Total electron yield"

XANES - estrutura na proximidade da borda absorção dos raios X (do inglês "X-ray Absorption Near Edge Structure")

XPS - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (do inglês, "X-ray Photoelectron Spectroscopy")

Lista de figuras

Figura 1. Sequências de transformações das aluminas de transição via tratamento térmico.....	35
Figura 2. Célula unitária da γ -Al ₂ O ₃ do tipo espinélio obtida por refinamento de Rietveld e cálculos DFT.....	36
Figura 3. Representação esquemática de materiais com estrutura hierárquica de poros.....	38
Figura 4. Mecanismo para as reações de catálise ácida e básica dos alcóxidos de silício.....	40
Figura 5. Estruturas dos oligômeros [Al(OR) ₃] _n	42
Figura 6. Diagrama de fases liquido-liquido e (b) variação da energia livre da mistura de um sistema binário.....	44
Figura 7. (a) Decomposição espinodal e (b) nucleação representação esquemática e evolução temporal do perfil de concentração.....	45
Figura 8. Evolução temporal da decomposição espinodal.....	45
Figura 9. Relações entre a composição inicial e a morfologia resultante do gel de sílica em um sistema ternário sílica/PEO/solvente...	47
Figura 10. Possíveis caminhos para a formação de cobalto metálico e aluminato de cobalto a partir CoO durante a síntese Fischer-Tropsch.....	50
Figura 11. Esquema dos principais componentes da câmara de secagem.....	62
Figura 12. (a) Subtração da pré-borda e da absorção atômica, (b) espectro normalizado.....	65
Figura 13. Derivada do espectro de absorção (escolha do E ₀).....	65
Figura 14. (a) Espectro de EXAFS (b) transformada de Fourier (TF) obtido a partir do espectro de EXAFS.....	66
Figura 15. Esquema do método MCR-ALS.....	68
Figura 16. Espectros de XANES dos diferentes catalisadores de cobalto (a amostra referente a cada número de espectro está descrita na Tabela 1).....	70
Figura 17. Espectros de XANES das referências Co ₃ O ₄ e CoAl ₂ O ₄	71
Figura 18. Método Scree Test.....	72
Figura 19. Loadings PCA1, PCA2 e PCA3.....	73
Figura 20. Espectro de XANES das amostras constituintes dos conjuntos vermelho, azul e verde.....	73
Figura 21. Minimização calculada por MCR-ALS para os diferentes catalisadores.....	75
Figura 22. Montagem experimental com acoplamento de técnicas para a realização dos testes catalíticos na linha SAMBA.....	77
Figura 23. Evolução temporal do pH durante a transição sol-gel e a separação de fases para a amostra Pr ⁱ PEO-0,05 e Pr ⁱ -0.....	80
Figura 24. Análise termogravimétrica da fase rica em gel, fase fluida e do PEO.....	81

Figura 25. Espectros FTIR para as amostras sem (esquerda) e com PEO (direita) em diferentes etapas da síntese: (a) começo (isopropóxido de alumínio + solventes), (b) após a gelatinização, (c) gel seco (Pr ⁱ PEO-0.05) e (d) após calcinação a 600 °C.....	82
Figura 26. Evolução temporal dos padrões de SAXS durante a gelatinização das amostras Pr ⁱ -0 e Pr ⁱ PEO-0,05 a 40 °C.....	84
Figura 27. Difrátogramas de raios X (a) das aluminas secas a 50 °C e (b) após a calcinação a 600 °C.....	85
Figura 28. Espectro de ²⁷ Al RMN das aluminas Pr ⁱ -0 e Pr ⁱ PEO-0,05 calcinadas.....	85
Figura 29. Representação esquemática da produção de aluminas macro e mesoporosas por transição sol-gel acompanhada de separação de fases.....	86
Figura 30. Micrografias óticas de luz polarizada para soluções de PEO com diferentes concentrações.....	87
Figura 31. Distribuição volumétrica cumulativa (esquerda) e diferencial (direita) de diâmetro de poros determinada por porosimetria de mercúrio para as aluminas sintetizadas com diferentes quantidades de PEO.....	88
Figura 32. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as alumina produzidas com diferentes quantidades de PEO. Inserção: distribuição de tamanho de mesoporos calculados a partir das isotermas de dessorção de N ₂	89
Figura 33. Representação esquemática do arranjo do PEO que muda de cadeias alongadas a esferulitas de acordo com o aumento da concentração.....	91
Figura 34. Micrografias de MEV das amostras de alumina preparadas com diferentes quantidades de PEO.....	92
Figura 35. Evolução temporal do pH durante a transição sol-gel e a separação de fases para a amostra Pr ⁱ PPO-0,05 e Pr ⁱ -0.....	93
Figura 36. Espectros FTIR para as amostras em diferentes estágios da síntese: (a) inicial (isopropóxido de alumínio + solventes), (b) após a gelatinização, (c) gel seco (Pr ⁱ PPO-0,05) e (d) após calcinação a 600 °C.....	94
Figura 37. Evolução temporal dos padrões de SAXS durante a gelatinização das amostras Pr ⁱ -0 e Pr ⁱ PPO-0,05 a 40 °C.....	95
Figura 38. Difrátogramas de raios X da amostra Pr ⁱ PEO-0,05 seca a 50 °C e calcinada a 600 °C.....	95
Figura 39. Análise termogravimétrica das amostras de alumina calcinadas a 600 °C.....	96
Figura 40. Representação esquemática da produção de aluminas macro e mesoporosas utilizando PEO e PPO como indutores de separação de fases.....	97
Figura 41. Distribuição volumétrica (a) cumulativa e (b) diferencial de diâmetro de poros das amostras de alumina preparadas com diferentes quantidades de PPO.....	98
Figura 42. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com diferentes quantidades de PPO.....	99
Figura 43. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras preparadas sem e com PPO.....	99

Figura 44. Evolução do (a) pH e (b) turbidez em função do tempo durante a gelatinização a temperatura de 40 °C.....	101
Figura 45. Espectros FTIR para as amostras em diferentes estágios da síntese: (a) início (AlCl_3 + solventes), (b) após a gelatinização, (c) gel seco (CIPEO-0,05) e (d) após calcinação a 600 °C.....	101
Figura 46. Difrátogramas de raios X do PEO puro e da amostra CIPEO-0,05 seca a 50 °C e após a calcinação a 600 °C e 800 °C.....	102
Figura 47. Evolução temporal do perfil de SAXS para as aluminas CIPEO-0 e CIPEO,05.....	104
Figura 48. Evolução temporal de R_g e I_0 avaliados por SAXS no início da gelatinização a 40 °C das amostras sem (CIPEO-0) e com PEO (CIPEO-0,05).....	106
Figura 49. Evolução de I_0 em função de R_g em gráfico log-log no início da gelatinização a 40 °C das amostras (a) sem e com (b) PEO.....	106
Figura 50. Evolução do raio do giro elevado ao cubo com o tempo durante a gelatinização a 40 °C para a amostra (a) CIPEO-0 e (b) CIPEO-0,05.....	107
Figura 51. Esquema do crescimento por meio do mecanismo de maturação de Ostwald e coagulação.....	108
Figura 52. Perda de massa e retração linear do gel em função do tempo de secagem a 50 °C. Inserção: Foto do monolito da amostra CIPEO-0,05 após a secagem.....	109
Figura 53. Curva termogravimétrica e termodiferencial da amostra CIPEO-0,05 parcialmente seca a 50 °C.....	110
Figura 54. Evolução temporal dos perfis de SAXS durante o tratamento térmico curvas azuis aquecimento de 500 ° a 600 °C, curvas pretas patamar a 600 °C.....	111
Figura 55. Ampliação da região de cruzamento das curvas após o pico em altos valores de q	112
Figura 56. Evolução temporal da função estrutural a diferentes valores de q indicados no gráfico.....	112
Figura 57. Distribuição volumétrica (a) cumulativa e (b) diferencial de diâmetro de poros das amostras de alumina sintetizadas com cloreto de alumínio.....	113
Figura 58. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das aluminas CIPEO-0 e CIPEO-0,05.....	113
Figura 59. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com diferentes quantidades de PEO.....	114
Figura 60. Distribuição de tamanho de poros dos suportes antes da impregnação com cobalto (esquerda) e dos catalisadores após impregnação (direita).....	118
Figura 61. Difrátogramas de raios X (a) dos suportes e (b) dos catalisadores.....	119
Figura 62. Imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão para os diferentes catalisadores.....	120
Figura 63. Espectros de XANES, EXAFS e transformada de Fourier do sinal de EXAFS dos compostos de referência CoAl_2O_4 e Co_3O_4	121
Figura 64. Espectros de XANES dos catalisadores suportados em diferentes aluminas.....	121

Figura 65. (a) Espectro de XANES na borda K do Al e (b) RMN dos diferentes suportes de Al_2O_3	123
Figura 66. Espectros XPS O 1s dos suportes de alumina.....	124
Figura 67. Curvas termogravimétricas e suas derivadas (DTG) para os suportes após tratamento térmico a 600 °C.....	125
Figura 68. Curvas diferenciais dos catalisadores secos.....	126
Figura 69. Difrátogramas de raios X dos catalisadores secos após a impregnação com nitrato de cobalto e de uma amostra de referência HDL-CoAl.....	126
Figura 70. Espectros de XANES dos catalisadores secos e dos compostos de referência nitrato de cobalto e HDL CoAl.....	127
Figura 71. Combinação linear dos espectros de XANES para o catalisador Co/Pr ⁱ PEO seco utilizando os espectros de referências do nitrato de cobalto de do HDL CoAl.....	128
Figura 72. Difrátogramas de raios X do suporte calcinado a 600 ° e 800 °C e do catalisador de cobalto suportado na alumina CIPEO re-calcinado a 450 °C.....	130
Figura 73. Difrátogramas de raios X (a) dos suportes calcinados a 800 °C e (b) dos catalisadores de cobalto suportados e re-calcinados a 450 °C.....	131
Figura 74. Espectros de XANES dos catalisadores (a) suportados em aluminas produzidas com isopropóxido de alumínio e (b) cloreto de alumínio.....	132
Figura 75. (a) Espectro de XANES na borda K do Al e (b) RMN dos suportes de Al_2O_3 calcinados a 600 e 800 °C.....	133
Figura 76. Espectros O 1s dos suportes de alumina.....	134
Figura 77. Curvas termogravimétricas e suas derivadas para as aluminas Pr ⁱ PEO após tratamento térmico a 600 e 800 °C.....	135
Figura 78. Composição dos catalisadores recém-calcinado, suportados em diferentes aluminas.....	136
Figura 79. Padrões DRX da alumina e dos catalisadores Co/Pr ⁱ PEO 450 e 600 °C.....	139
Figura 80. Espectros XANES coletados durante a ativação dos catalisadores re-calcinados a 450 e 600 °C.....	139
Figura 81. Especificação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES durante a ativação dos catalisadores Co/Pr ⁱ PEO 600°C (esquerda) e Co/Pr ⁱ PEO 450 °C (direita)..	141
Figura 82. Perfil TPR dos catalisadores Co/Pr ⁱ PEO re-calcinados a 450 e 600 °C.....	142
Figura 83. (a) Conversão de etanol monitorada por espectrometria de massas e (b) produção de hidrogênio monitorada por espectroscopia de Raman.....	143
Figura 84. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol monitorada por espectrometria de massas (esquerda) catalisador Co/Pr ⁱ PEO 600 °C e (direita) Co/Pr ⁱ PEO 450 °C.....	144
Figura 85. Espectros Raman dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.....	145

Figura 86. (a) Micrografia (c) curva termogravimétrica dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.....	146
Figura 87. Correlação entre a conversão de etanol e a especiação de cobalto durante a ESR para o catalisador Co/Pr ⁱ PEO 450°C.....	147
Figura 88. Espectros de XANES do catalisador Co/Pr ⁱ PEO 450 °C durante a ESR a 400 °C. Inserção: ampliação do máximo da linha branca.....	147
Figura 89. Espectros XANES coletados durante a ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas.....	150
Figura 90. Combinação linear dos espectros de XANES para o catalisador Co/Pr ⁱ PEO utilizando (a) espectros de referências comerciais Co, CoO, Co ₃ O ₄ e CoAl ₂ O ₄ (b) espectros determinados por MCR-ALS.....	151
Figura 91. Especiação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES obtidos durante a ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas a partir das componentes MCR-ALS.....	152
Figura 92. Transformada de Fourier dos sinais EXAFS para as referências de cobalto e para os catalisadores suportados em diferentes aluminas durante diferentes estágios da redução.....	153
Figura 93. Correlação entre a conversão de etanol e a especiação de cobalto obtida por combinação linear dos fits dos espectros de XANES obtidos durante a ESR para os catalisadores suportados em diferentes aluminas.....	154
Figura 94. Curva termogravimétrica dos catalisadores após a reação de reforma de etanol.....	155
Figura 95. Micrografia dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.....	156
Figura 96. Espectros Raman dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.....	156
Figura 97. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol para os suportes (a) curva termogravimétrica dos suportes após a reação de reforma de etanol (b).....	157
Figura 98. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol monitorada por espectrometria de massas para os catalisadores suportados em diferentes aluminas.....	158
Figura 99. Especiação das fases de cobalto determinadas por combinação linear com os espectros obtidos por MCR-ALS dos espectros de XANES obtidos durante a ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C.....	159
Figura 100. Transformada de Fourier dos sinais EXAFS medidos ao final da ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C.....	159
Figura 101. (a) Conversão de etanol monitorada por espectrometria de massas e (b) curva termogravimétrica dos catalisadores após a reação de reforma de etanol.....	161
Figura 102. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol monitorada por espectrometria de massas para os catalisadores (a) Co/Pr ⁱ PEO800, (b) Co/Pr ⁱ PPO800 e (c) Co/CIPEO800.....	161

Figura 103. Espectro de Raman dos catalisadores suportados em diferentes aluminas após a reação de reforma de etanol.....	162
Figura 104. Especificação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES obtidos durante a ativação do catalisador Co/Pr ⁱ PEO800 a 500 °C por 2h.....	162
Figura 105. (a) Especificação das fases de cobalto durante a reação de reforma de etanol a 500 °C para o catalisador Co/Pr ⁱ PEO800 e (b) evolução dos produtos da reação determinado por espectrometria de massas.....	164
Figura 106. Espectro de Raman do catalisador Co/Pr ⁱ PEO800 após a reação de reforma de etanol a 500 °C durante 6h.....	165
Figura 107. Especificação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES obtidos durante a ativação do catalisador Co/COM a 500 °C.....	166
Figura 108. (a) Evolução dos produtos e (b) especificação das fases de cobalto durante a reação de reforma de etanol a 450 °C.....	166
Figura 109. (a) Evolução dos produtos (<i>IP</i> =início do pulso, <i>FP</i> =fim do pulso) e (b) especificação das fases de cobalto durante a reação de reforma de etanol a 450 °C com pulsos de O ₂	168
Figura 110. (a) Espectro de Raman (b) evolução das bandas D e G de Raman do catalisador Co/COM durante a reação de reforma de etanol após o primeiro pulso de O ₂	169
Figura 111. Espectro de Raman durante o segundo pulso de O ₂	169
Figura 112. Evolução das bandas G do espectro de Raman (pontos), fração das espécies de cobalto (pontos+linhas) e evolução do C ₂ H ₂ OH, O ₂ , H ₂ e CO ₂ medidos por Massas (linhas) do catalisador Co/COM durante o segundo pulso de O ₂	171
Figura 113. Evolução do H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₂ OH e O ₂ durante a reação de reforma de etanol a 450 °C com pulsos de O ₂	172

Lista de tabelas

Tabela 1. Diferentes catalisadores analisados por XAS.....	70
Tabela 2. Tamanho de cristalito estimado a partir da equação de Scherrer.....	85
Tabela 3. Propriedades texturais das amostras de alumina com estrutura hierárquica de poros.....	90
Tabela 4. Volume total de poros das aluminas e volume total de poros teórico calculado com base no volume de PEO adicionado ao sistema.....	91
Tabela 5. Propriedades texturais das aluminas preparadas com diferentes quantidades de PPO.....	99
Tabela 6. Propriedades texturais das amostras de alumina preparadas a partir do cloreto de alumínio.....	115
Tabela 7. Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores de cobalto.....	118
Tabela 8. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores suportados em diferentes aluminas.....	122
Tabela 9. Distribuição relativa das espécies de Al determinada por RMN.....	123
Tabela 10. Proporção entre O/Al e OH/Al ₂ O ₃ determinadas por XPS e perda de massa calculada a partir das curvas termogravimétricas.....	124
Tabela 11. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores secos.....	128
Tabela 12. Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores de cobalto após calcinação a 450 °C.....	129
Tabela 13. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas.....	132
Tabela 14. Distribuição relativa das espécies de Al determinada por RMN.....	133
Tabela 15. Proporção entre O/Al e OH/Al ₂ O ₃ determinadas por XPS e perda de massa calculada a partir das curvas termogravimétricas.....	134
Tabela 16. Propriedades texturais do suporte de alumina e dos catalisadores de cobalto re-calcinados a diferentes temperaturas.....	138
Tabela 17. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores re-calcinados a diferentes temperaturas.....	141
Tabela 18. Parâmetros estruturais determinados pelo fit dos espectros de EXAFS da borda K do Co e de uma folha de Co metálico ($S^2_0 = 0.74$).....	148
Tabela 19. Especificação das fases de cobalto ao final da redução.....	152
Tabela 20. Parâmetros estruturais determinados pelo fit dos espectros de EXAFS da borda K do Co ($S^2_0 = 0.74$).....	153
Tabela 21. Especificação das fases de cobalto para os catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C e 600 °C (entre parênteses).....	159

Tabela 22. Parâmetros estruturais determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Co medidos ao final da ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C ($S^2_0 = 0.74$).....	160
Tabela 23. Especificação das fases de cobalto ao final da ativação a 500 °C.....	163

Capítulo I. Introdução

I.1 Introdução ao Capítulo I

Neste capítulo será apresentada uma revisão dos assuntos relevantes discutidos nessa tese. Será apresentada uma breve introdução sobre as propriedades das aluminas, materiais porosos hierarquicamente estruturados, os principais métodos para produção desses materiais com destaque ao processo sol-gel e a conjugação deste método com separação de fases. Também serão abordados temas relacionados a catálise heterogênea como a produção e propriedades dos catalisadores de cobalto suportados em alumina e os principais mecanismos envolvidos na reação de reforma a vapor do etanol.

I.2 Propriedades das aluminas

Aluminas (Al_2O_3) existem em diversas estruturas metaestáveis que são conhecidas como aluminas de transição.¹ Sendo que a fase termodinamicamente estável é o corodum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).²

As aluminas metaestáveis podem apresentar estrutura cúbica de face centrada (fcc) ou hexagonal compacta (hcp) de acordo com o arranjo dos ânions de oxigênio. A distribuição dos cátions resulta em diferentes polimorfos. As estruturas de alumina com empacotamento de oxigênio fcc são as fases γ , η (cúbica), θ (monoclínica) e δ (tetragonal ou ortorrômbica), enquanto as fases que apresentam empacotamento hcp são α (trigonal), κ (ortorrômbica) e χ (hexagonal).²

A calcinação de hidróxidos ou oxi-hidróxidos de alumínio cristalinos ou amorfos em temperaturas de 200-1200 °C resulta em várias aluminas de transição em que a estrutura depende do precursor, da temperatura e do modo de aquecimento.³ As sequências de transformações apresentadas na Figura 1 são irreversíveis.²

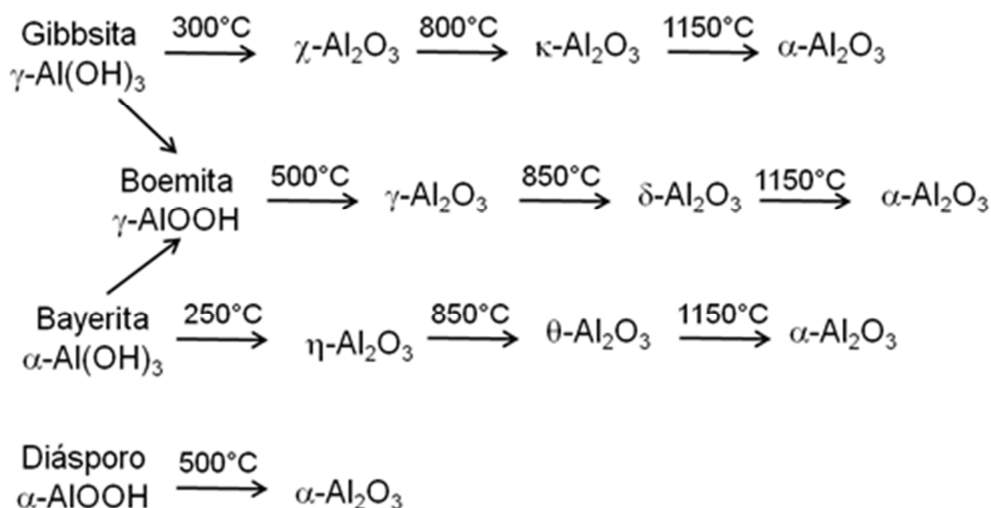


Figura 1. Sequências de transformações das aluminas de transição via tratamento térmico. ⁴

Dentre as aluminas de transição duas formas possuem as maiores áreas superficiais específicas ($150 - 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), a η - e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e atraem interesse para diversas aplicações industriais. ^{4, 5} A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser sintetizada através da desidratação térmica da boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$). A estrutura da boemita é formada de íons Al^{3+} hexacoordenados por oxigênios ou hidroxilas, esses octaedros apresentam arranjo cúbico. ⁶

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem estrutura semelhante ao espinélio MgAl_2O_4 , em que os átomos de magnésio são substituídos por átomos de alumínio. A rede de oxigênio é formada por empilhamento cúbico de camadas de oxigênio e átomos de alumínio ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos. ⁷ Em um espinélio normal (AB_2O_4 , $\text{A}^{2+} \text{B}^{3+}$) a célula unitária consiste de 32 ânions e 24 cátions, entretanto a estequiometria da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não se encaixa na estrutura do tipo espinélio, pois apenas $21\frac{1}{3}$ dos íons Al^{3+} estão disponíveis para as posições de cátions o que resulta em uma variedade de vacâncias catiônicas. ⁶ A Figura 2 representa a célula unitária da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calculada por teoria do funcional de densidade (DFT). Ainda há controvérsias a respeito da localização exata das vacâncias na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. ⁷ A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é descrita na literatura como espinélio defeituoso ou distorcido.

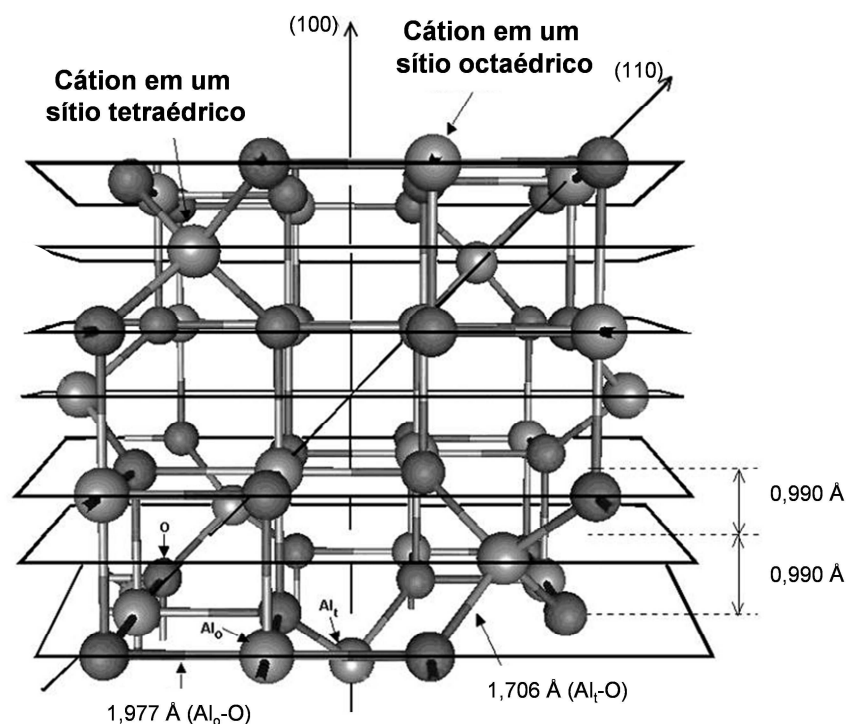


Figura 2. Célula unitária da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do tipo espinélio obtida por refinamento de Rietveld e cálculos DFT.⁷

As aluminas são amplamente estudadas por causa das suas propriedades catalíticas, ópticas, eletrônicas e biomédicas.⁸ Além disso, é um material barato e disponível em grande quantidade, tornando-o adequado a uma vasta gama de aplicações.⁹ Aluminas são utilizadas na indústria principalmente como filtros, adsorventes, catalisadores, abrasivos e revestimentos.³

Em catálise heterogênea a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é utilizada como catalisador ou suporte de catalisador devido à resistência mecânica e térmica e as propriedades ácido-base.⁷ Em catálise, é desejado que esses materiais apresentem elevada área superficial específica e estreita distribuição de tamanho de poros.¹⁰ Um problema relacionado ao uso de aluminas em catálise é a desativação por formação de coque e entupimento dos poros que impede a difusão de reagentes e produtos pela estrutura porosa. Alguns estudos têm demonstrado que a estrutura porosa hierárquica em catalisadores pode contribuir com a estabilidade do catalisador. Por exemplo, em zeólitas com micro e mesoporos, o coque depositado nos mesoporos resulta em menor quantidade de microporos bloqueados e catalisadores mais estáveis.¹¹ Para aplicação em catálise a síntese de aluminas com estrutura hierárquica de poros

com elevada área superficial e grande volume de poros é de grande interesse.⁹ As aluminas já são amplamente utilizadas na indústria química porém qualquer melhoria significativa das propriedades desses materiais é altamente desejável.¹⁰

I.3 Materiais porosos hierarquicamente estruturados

Muitos esforços têm sido feitos para produção de aluminas com tamanho de poros controlado tendo dimensões ajustáveis na escala de micrometros a nanômetros. Busca-se principalmente a obtenção de elevada área superficial específica, estreita distribuição de tamanho de poros e elevada porosidade.¹² Os materiais porosos são classificados de acordo com o tamanho dos poros: abaixo de 2 nm são chamados de microporosos, de 2 nm a 50 nm são denominados mesoporosos, e aqueles acima de 50 nm são classificados como macroporosos.¹³

Materiais com estrutura hierárquica são definidos como sistemas que possuem arranjo estrutural em diferentes níveis e subníveis de tamanho.¹⁴ Cada nível de tamanho possui características definidas e são capazes de conferir propriedades únicas à estrutura.¹⁴ Os sólidos porosos hierarquicamente estruturados são caracterizados por possuírem poros interconectados ligando os diferentes níveis de tamanho (Figura 3).¹⁵ Neste sistema cada família de poros desempenha uma função específica, por exemplo, os macroporos funcionam como canais e facilitam o transporte de massa e fluxo de calor, enquanto os meso e microporos fornecem elevada área superficial específica e seletividade.¹⁶ Devido a essas propriedades esses materiais se tornam interessantes para aplicações em catálise, adsorção, separação, entre outras.^{8, 17}

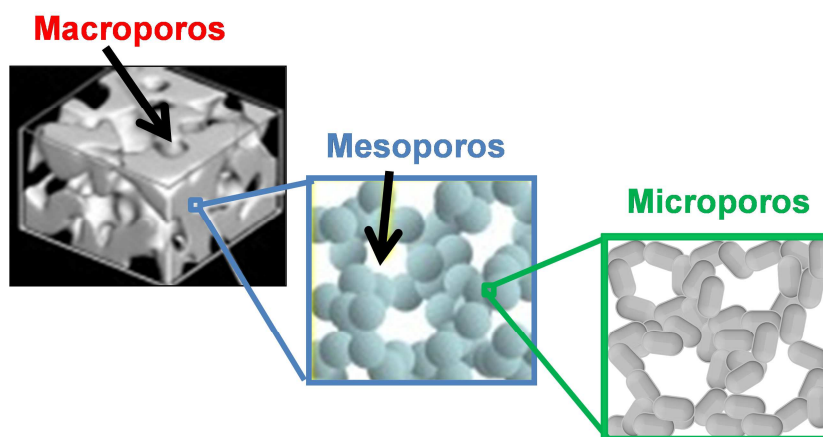


Figura 3. Representação esquemática de materiais com estrutura hierárquica de poros.

A conjugação das propriedades das cerâmicas como estabilidade química e mecânica com a estrutura hierárquica de poros, por exemplo, materiais macroporosos com mesoporos nas paredes, são altamente desejáveis especialmente em aplicações onde eficiência é limitada pelo transporte de massa e/ou calor.⁸ Devido a essas propriedades as cerâmicas porosas podem ser utilizadas em diversas aplicações como catálise, meio de separação, eletrodos, adsorventes e biomateriais.^{8, 17}

O desenvolvimento de rotas sintéticas para produção de materiais porosos hierarquicamente estruturados é uma área emergente de pesquisa.¹⁸ Na literatura são descritos alguns métodos para produção desses materiais, porém os mais usados atualmente exigem moldes pré-formados e assim uma síntese em várias etapas. Há uma forte demanda por métodos sintéticos simples e adaptáveis, em uma só etapa, onde a forma, distribuição e as dimensões dos poros podem ser ajustadas de acordo com a aplicação.¹⁹ Os métodos baseados na transição sol-gel são promissores para a síntese de cerâmicas e vidros porosos. A partir desse método é possível obter materiais com elevada pureza, homogeneidade e controle de tamanho e distribuição de partículas em escala nanométrica.²⁰

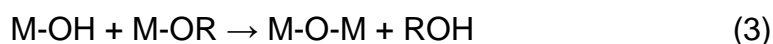
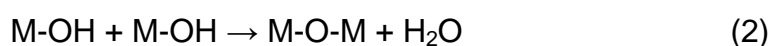
1.4 Processo sol-gel

O processo sol-gel é uma rota promissora para a produção de óxidos metálicos, cerâmicas, vidros e materiais híbridos, entre outros.²¹ O processo

sol-gel distingue-se das rotas de fabricação convencionais de cerâmicas e vidros por não necessitar envolver condições de síntese que usam temperatura e pressão elevadas.²² A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligação entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional.²³

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica.^{22, 24} Os precursores geralmente são sais ou alcóxidos metálicos. O processo pode ser dividido nas seguintes etapas: i) hidrólise do precursor, ii) policondensação do precursor hidrolisado – formação do sol e gelificação, iii) envelhecimento, iv) secagem e v) conversão em cerâmica ou vidro.²⁵ As reações de hidrólise e condensação geralmente ocorrem em simultâneo nos estágios iniciais da síntese, a cinética da reação depende do tipo de precursor, bem como das condições reacionais como a temperatura, pH e força iônica.²⁵

Em sínteses a partir de alcóxidos, a hidrólise é iniciada pela reação do alcóxido com água (Equação 1). A hidrólise das espécies M-OR produz M-OH em que as subsequentes reações de condensação levam a produção de policondensados M-O-M.²³ As reações de condensação, Equações 1 e 2, levam a construção de grandes blocos tridimensionais pelo processo de polimerização. As reações globais para alcóxidos de metais de transição $M(OR)_x$ são expressas como²¹:



A hidrólise é fortemente dependente do pH do meio que determina o mecanismo de catalise ácida ou básica. A hidrólise ácida dos alcóxidos de silício envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água formando um estado de transição penta-coordenado (Figura 4). A elevada taxa de hidrólise promove o crescimento da rede e conduz a uma solução polimérica. O gel obtido é chamado gel polimérico cuja estrutura é ramificada. Em condições básicas a dissociação da água produz ânions, o ataque nucleofílico desses ânions ao átomo de silício forma um intermediário

penta-coordenado, seguido pela formação de um ânion alcóxido. O gel formado é chamado gel coloidal e tem uma estrutura formada por aglomerados levando a uma rede ramificada.²³

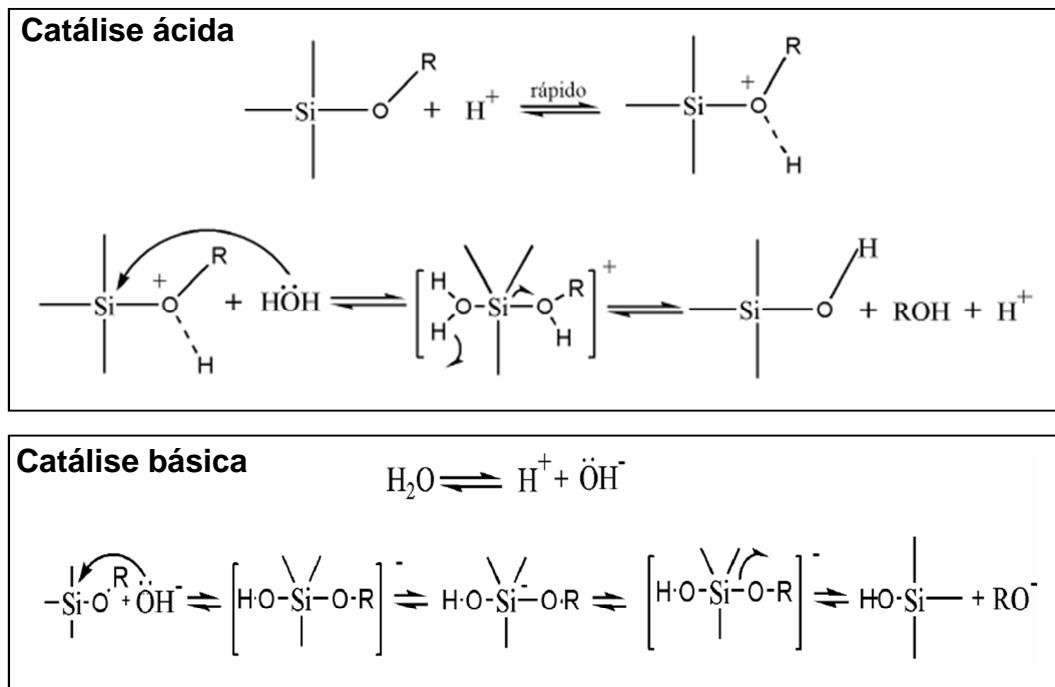
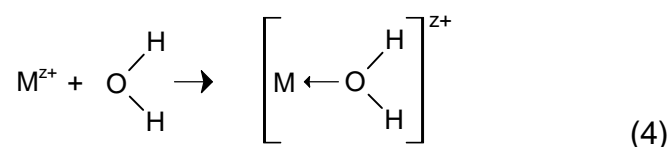


Figura 4. Mecanismo para as reações de catálise ácida e básica dos alcóxidos de silício.²³

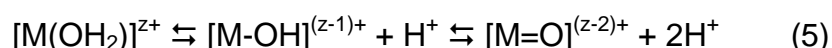
Os alcóxidos de silício apresentam cinéticas de hidrólise e condensação lentas o que permite o controle dessas reações durante a síntese a partir da catalise ácida ou básica.¹⁹ Devido a esse fato, os sois e géis de sílica podem ser usados na conformação de objetos de diferentes geometrias como: fibras, monólitos, filmes, entre outros.²⁴ Em contraste os alcóxidos de outros metais como, por exemplo, alumínio, titânio e zircônio são muito reativos o que torna difícil o controle da cinética das reações de hidrólise e condensação durante a transição sol-gel.²¹ A elevada reatividade é devido a menor eletronegatividade dos metais de transição em relação ao silício. Além disso, nos alcóxidos os átomos dos metais de transição são coordenados a quatro ligantes, enquanto em muitos óxidos o cátion metálico pode assumir coordenação octaédrica ou dodecaédrica, por consequência durante a reação com água ocorre expansão espontânea da coordenação.²⁴

O processo de hidrólise e condensação em alcóxidos de alumínio ocorre de maneira análoga as Reações de 1 a 3. Em condições neutras, é esperado que a hidrólise e a condensação ocorram por adição nucleofílica seguida por transferência de próton e eliminação de água e álcool. Porém, o mecanismo da hidrólise não é bem conhecido, porque os alcóxidos de alumínio podem ser coordenativamente insaturados e adotar três números de coordenação estáveis (4, 6 e 5). Isso facilita o percurso cinético das reações nucleofílicas.²³

Óxidos de metais de transição também podem ser produzidos pelo método sol-gel utilizando como precursores sais inorgânicos ou compostos metálicos orgânicos.²² Quando um cátion metálico M^{z+} é dissolvido em água se torna solvatado por moléculas de água segundo a Reação (4).

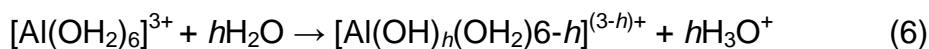


Essa solvatação leva a formação de uma ligação parcialmente covalente. Uma transferência de carga parcial ocorre dos orbitais moleculares da água para os orbitais d vazios do metal de transição. A carga parcial positiva do átomo de hidrogênio aumenta a acidez da molécula de água. Dependendo dessa acidez e da magnitude da carga transferida o seguinte equilíbrio, definido como hidrólise, pode ser estabelecido:²⁴



A natureza deste complexo depende da carga formal z , do número de coordenação, da eletronegatividade e do pH da solução. A condensação pode ocorrer por adição ou substituição nucleofílica dependendo da coordenação do metal.²³

Em particular para o alumínio, o íon Al^{3+} possui raio atômico de 0,5Å e número de coordenação com a água $N=6$, em pH inferior a 3 está na forma da espécie $[Al(OH_2)_6]^{3+}$. Com o aumento do pH esta espécie pode hidrolisar de acordo com a Reação (6):



Onde h é definido como a taxa molar de hidrólise. A condensação leva a formação das espécies polinucleares como, por exemplo $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$ e $[\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_9]^{5+}$ formadas lentamente.²³ Dependendo do grupo ligado ao metal diversos tipos de estruturas podem ser formadas como ilustrado na Figura 5. As condições de hidrólise (composição da solução, temperatura, agitação,...) determinam a natureza e a quantidade das espécies poliméricas formadas, as partículas coloidais e a fase sólida.²³

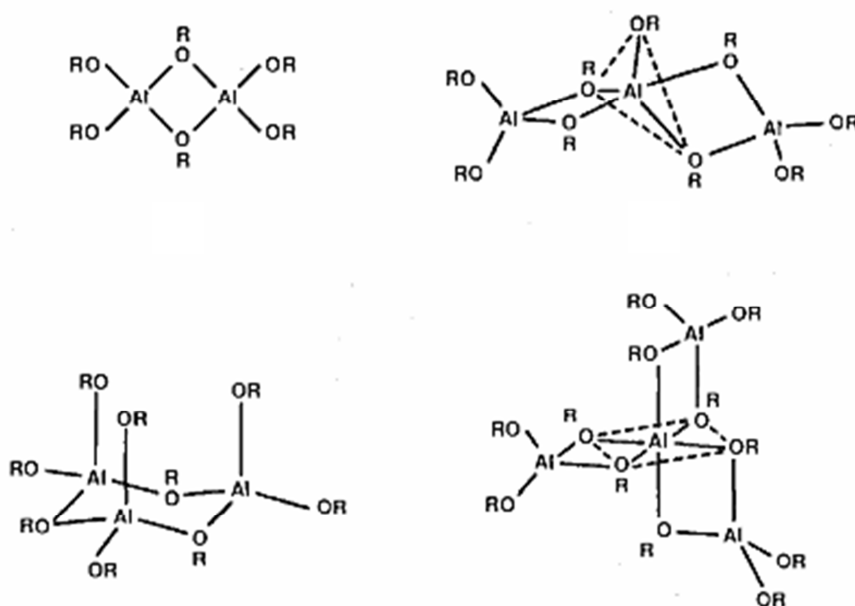


Figura 5. Estruturas dos oligômeros $[\text{Al}(\text{OR})_3]_n$.²³

I.4.1 Transição sol-gel acompanhada de separação de fases

O processo sol-gel acompanhado de separação de fases tem sido usado como uma nova rota sintética para fabricação de monolitos porosos com estrutura hierárquica de poros.²⁶

Corpos monolíticos cerâmicos com estrutura bem definida de macro e mesoporos têm sido obtidos pela combinação da transição sol-gel acompanhada de separação de fases.^{19, 27-30} Neste sistema a transição sol-gel ocorre juntamente com a separação de fases do tipo decomposição espinodal, ou seja, espontaneamente formam-se duas fases, a fase gel e a fase fluida rica em solvente.³⁰ As reações de policondensação produzem um gel úmido com

uma estrutura bicontinua, na qual a fase gel é a fase rica em solvente estão entrelaçadas em escala micro ou nanométrica. Quando os parâmetros apropriados são escolhidos, a fase rica em solvente é "congelada" na rede do gel inorgânico.²⁵ Após a gelificação de todo o sistema, a fase fluida pode ser removida com relativa facilidade criando poros de tamanhos micrométricos e nanométricos.²⁹

A compatibilidade de um sistema contendo pelo menos um tipo de espécies poliméricas pode ser estimada pelo tratamento termodinâmico conhecido como a formulação de Flory-Huggins. A variação da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) para sistema binário pode ser expressa de acordo com a Equação 7:

$$\Delta G_m \propto RT \left(\frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (7)$$

onde, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, ϕ_i e P_i ($i=1,2$) são a fração volumétrica e o grau de polimerização de cada um dos componentes, respectivamente e χ é o parâmetro que descreve a interação entre os componentes. De forma que os dois primeiros termos estão relacionados a contribuição entrópica e o último a contribuição entálpica.²¹

De um ponto de vista termodinâmico, a energia livre de Gibbs da mistura aumenta durante a policondensação.²⁵ Quando o ΔG é negativo, a mistura é um processo espontâneo. O aumento do grau de polimerização durante as reações de policondensação diminui os valores absolutos do termo entrópico negativo, desestabiliza o sistema e faz com que a mistura se torne menos compatível. Também há uma contribuição positiva entálpica que aumenta a medida que a polimerização prossegue devido a diminuição da afinidade entre o solvente e as espécies policondensadas.²¹ Quando o sinal de ΔG muda de negativo para positivo surge a força motora da separação de fases. A solução se torna menos estável com o aumento da massa molecular do componente, podendo resultar na separação em diferentes fases. Dependendo da região no diagrama, a separação de fases pode envolver dois mecanismos distintos: nucleação e crescimento e decomposição espinodal.

Um exemplo de diagrama de fases líquido-líquido de um sistema binário é apresentado na Figura 6. A curva contínua representa a linha bimodal e a curva pontilhada a linha espinodal. As duas linhas coincidem no ponto crítico

onde a primeira e a segunda derivada da energia livre de Gibbs do sistema em relação a composição são zero. Esse ponto corresponde a composição e temperatura em que a separação de fases se inicia. Se a separação de fases ocorre na região de composição situada entre as duas linhas o mecanismo é de nucleação, se a separação de fases ocorre dentro da linha espinodal o mecanismo é decomposição espinodal.^{21,25, 31}

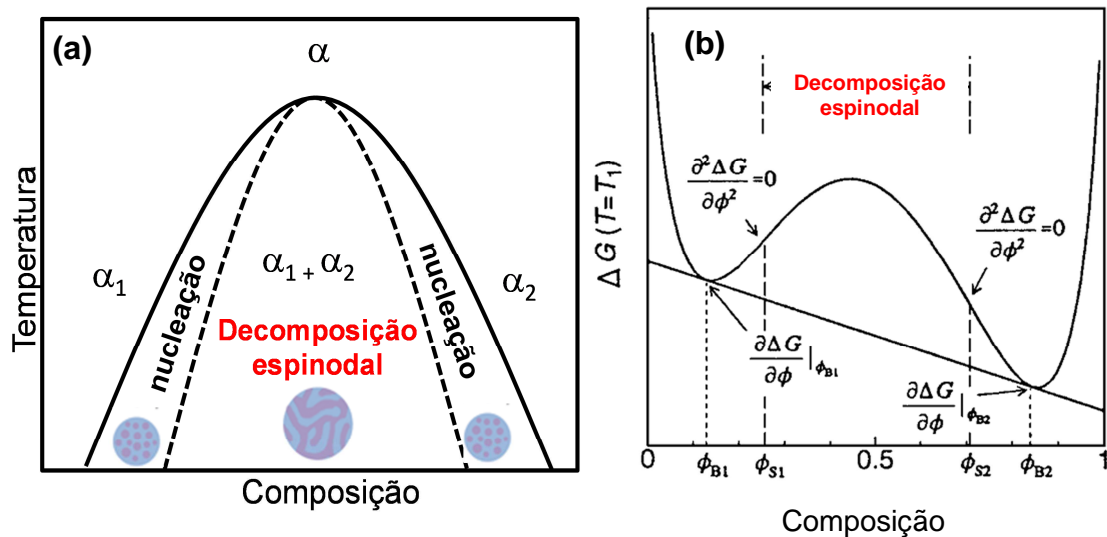


Figura 6. Diagrama de fases liquido-liquido e (b) variação da energia livre da mistura de um sistema binário.^{21, 32}

A decomposição espinodal é um tipo de separação de fases em que ocorrem flutuações na concentração, levando a formação de microestruturas finamente dispersas como ilustrado na Figura 7. Durante a decomposição espinodal, as duas fases separadas apresentam um perfil de composição seinodal (Figura 7a). Isto ocorre em duas etapas, em primeiro lugar, forma-se um comprimento de onda primário, e a diferença em concentração entre as duas fases aumenta exponencialmente até ao limite definido como a região onde as duas fases são estáveis. Se o envelhecimento continua, o espaçamento da composição aumenta, mas a concentração de cada fase será constante.³¹ A cinética da separação de fases tem um papel importante na morfologia do material final.³³

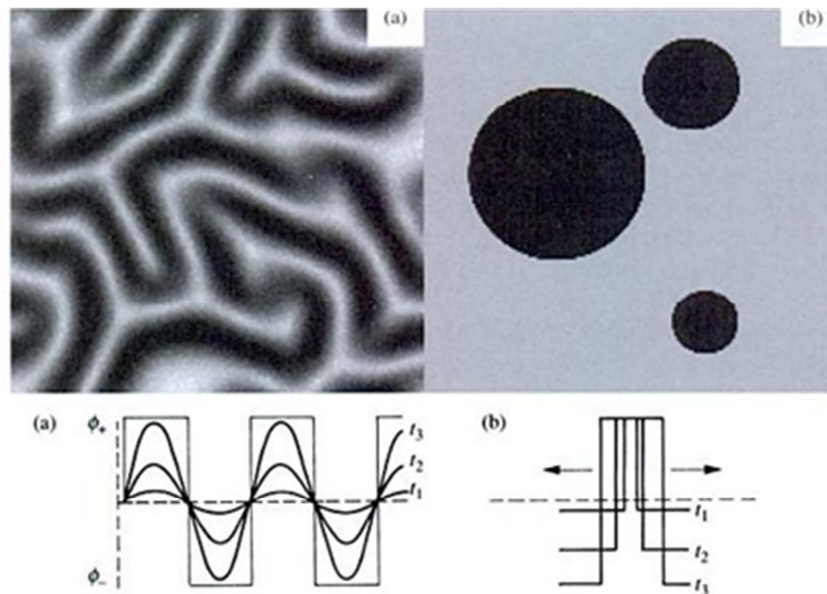


Figura 7. (a) Decomposição espinodal e (b) nucleação representação esquemática e evolução temporal do perfil de concentração.³³

Quando a separação de fases do tipo decomposição espinodal ocorre, uma estrutura contínua com volume comparável de domínios de fases é produzida (Figura 8). A estrutura contínua bem definida da decomposição espinodal é transitória e engrossa até a fragmentação dos domínios. Para reduzir a energia interfacial total o sistema reorganiza a estrutura de modo a diminuir a área interfacial e, por consequência a energia interfacial local.²⁹

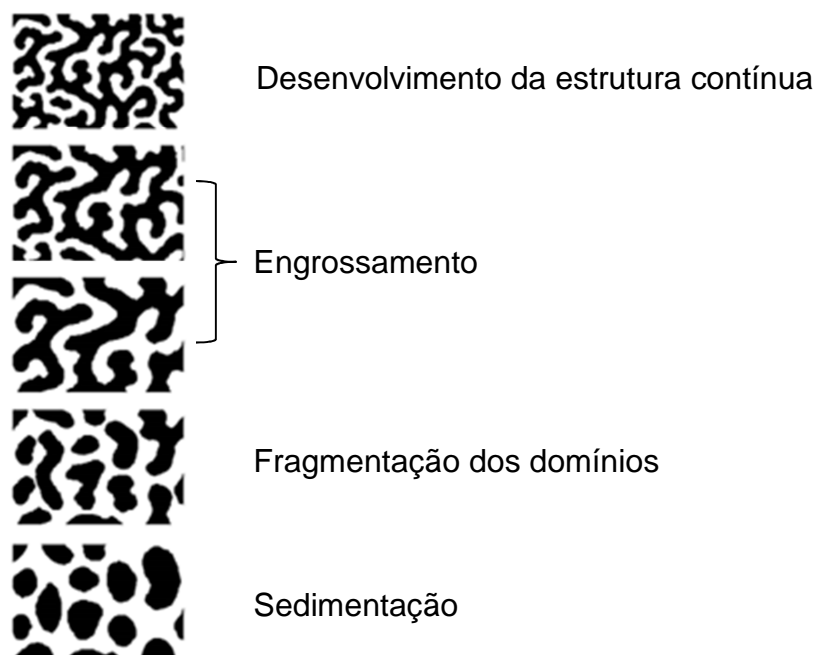


Figura 8. Evolução temporal da decomposição espinodal.²¹

A transição sol-gel acompanhada de separação de fases é um método promissor para a produção de cerâmicas com estrutura hierárquica de poros.^{26, 29, 34-36} Este método foi proposto em 1991 por Nakanishi e colaboradores para produção de géis de sílica, a partir de alcóxidos de silício e derivados.³⁷ Devido a facilidade de controlar a hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício, monolitos de sílica porosa têm sido fabricados com sucesso e aplicados comercialmente como fase estacionária em coluna de separação em cromatografia.¹⁹

A estrutura do óxido final é fortemente influenciada pela composição inicial e pela presença de aditivos. Na produção de sílicas porosas com macro e mesoporos tem sido adicionados polímeros, tensoativos ou solventes orgânicos ao sistema para induzir a separação de fases do tipo decomposição espinodal. Takahashi e colaboradores³⁸ utilizaram o tetraetoxisilano (TEOS) e óxido de polietileno (PEO) para produção de sílica porosa. A partir de estudos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi proposto um possível mecanismo para a formação do gel de sílica. Durante a condensação do TEOS é formado um agregado complexo entre os oligômeros de sílica e PEO, que se caracteriza pelo aumento do valor do raio de giro. A formação dessas espécies híbridas reduz a compatibilidade entre os oligômeros de sílica e o solvente polar e induz a separação de fases, formando uma fase gel composta por oligômeros de sílica e PEO e outra fase fluida rica em solvente. Neste sistema a força motora da separação de fases é a interação repulsiva entre a mistura de solvente e o PEO adsorvido nos oligômeros, assim a contribuição entálpica domina o processo.^{21, 38} A partir do ajuste da composição da solução inicial, principalmente da razão PEO/sílica e solvente/sílica, pode-se controlar o tamanho e o volume dos macroporos na sílica final (Figura 9).

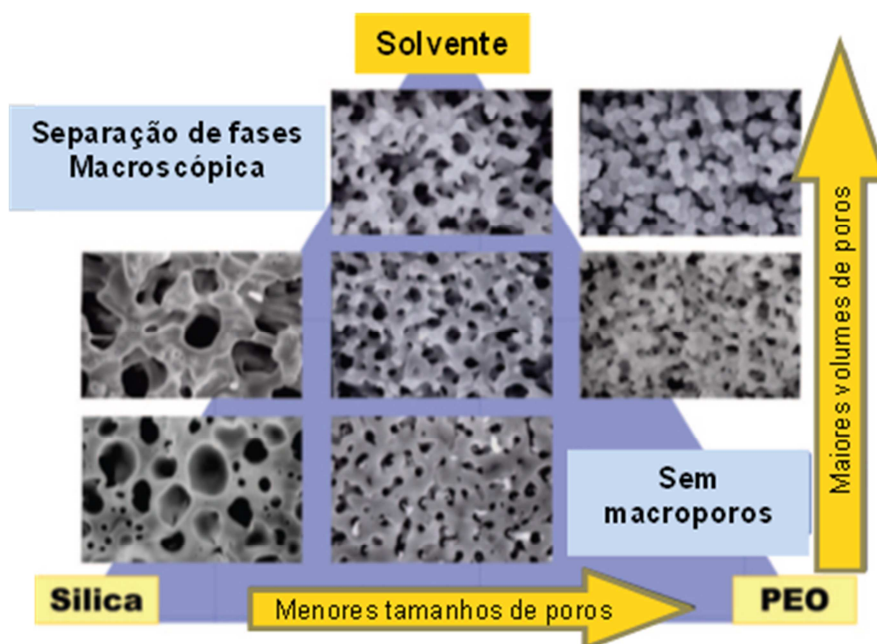
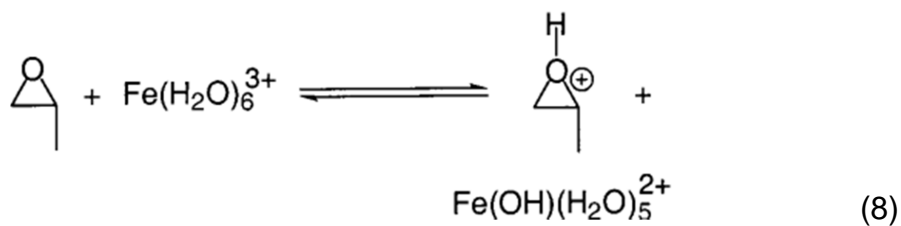


Figura 9. Relações entre a composição inicial e a morfologia resultante do gel de sílica em um sistema ternário sílica/PEO/solvente. ²⁹

Em contraste com os alcóxidos de silício, os alcóxidos de alumínio são altamente reativos e dessa maneira é mais difícil controlar o desenvolvimento estrutural durante a hidrólise e condensação. ¹⁹ A produção de aluminas macro/mesoporosas utilizando o método sol-gel acompanhado de separação de fases é ainda um desafio. Uma alternativa para produção de aluminas é o uso de precursores iônicos que são mais estáveis em água sendo possível o controle das taxas de reação pela adição de indutores de gelatinização. Além disso, sais metálicos são precursores muito mais baratos que os alcóxidos e são disponíveis para uma ampla gama de elementos metálicos. ³⁹

O processo sol-gel utilizando precursores iônicos “alkoxide-free” foi desenvolvido por Gash e colaboradores ⁴⁰ para produção de monólitos de óxido de ferro utilizando óxido de propileno como indutor da gelatinização. Epóxidos, tais como óxido de propileno, são utilizados para elevar de maneira uniforme o pH da solução. ²⁷ O óxido de propileno funciona como um receptor de prótons (reação 8) o epóxido é protonado por um ácido (H^+) seguido por uma reação de abertura do anel irreversível. Esta reação promove o aumento homogêneo do pH da solução, o que promove a hidrólise e condensação de maneira controlada permitindo a obtenção de géis com a forma desejada, por exemplo como monólitos. ⁴⁰.



Recentemente Tokudome e colaboradores ¹⁹ conjugaram essa técnica de transição sol-gel mediada por epóxidos e o processo de separação de fases para obtenção de Al₂O₃ com estrutura porosa controlada. De maneira análoga aos sistemas sintetizados a partir de alcóxidos, quando a transição sol-gel ocorre em paralelo com a separação de fases, a estrutura contínua resultado da separação de fases é “congelada”. Após a remoção da fase solvente e do indutor de separação de fases, aluminas com meso e macroporos são obtidas. ¹⁹

Esse método tem sido aplicado com sucesso para produção de diversos materiais na forma de monólitos, por exemplo, Cr₂O₃ ⁴¹, 12CaO.7Al₂O₃ ³⁵, AlPO₄ ⁴², Al₂O₃-SiO₂ ³⁶, ZrP ⁴³ e Fe₃O₄ ⁴⁴. Nestes sistemas os precursores utilizados são cloretos ou nitratos metálicos e como indutor de separação de fases se faz uso de polímeros, geralmente óxido de polietileno ou poliácridamida. A interação entre o polímero e os oligômeros formados durante a condensação definem o mecanismo do processo.

I.5 Catalisadores Co/Al₂O₃

A catálise heterogênea é de extrema importância para a economia global, permitindo a conversão eficiente e economicamente viável de matéria-prima abundante em produtos químicos com elevado valor agregado. ⁴⁵ Por exemplo, a catálise heterogênea possui numerosas aplicações na indústria química, farmacêutica, alimentícia, automobilística e petroquímica. Atualmente, estima-se que 90 % de todos os processos químicos utilizem catalisadores heterogêneos. ⁴⁵

Catalisadores de cobalto suportados em alumina são importantes em processos de hidrogenação, reforma e processos de combustão. ⁴⁶ Os catalisadores Co/Al₂O₃ são preparados convencionalmente por (i) impregnação de sal de cobalto em solução aquosa seguido de (ii) tratamento térmico em ar

para decompor o precursor e oxidar o cobalto para Co_3O_4 e finalmente (iii) redução do Co_3O_4 para cobalto metálico.^{46, 47}

O suporte de alumina utilizado tem como principal papel atuar como meio de dispersão do catalisador.⁴⁶ Porém as características do suporte desempenham um papel muito importante na atividade do catalisador, por exemplo, as propriedades ácido-base, propriedades redox e a força da interação metal-suporte.⁴⁸ Tem sido relatado que as interações metal-suporte podem afetar significativamente a atividade catalítica. Do ponto de vista fundamental, essas interações dependerão principalmente de fatores como a concentração das espécies metálicas, natureza do suporte, condições de calcinação e do método de preparação.⁴⁶

No caso do tratamento térmico em temperaturas elevadas ($> 350\text{ }^\circ\text{C}$), os íons cobalto podem difundir para o interior das partículas do suporte produzindo compostos de cobalto, que somente podem ser reduzidos ao estado metálico em condições muito severas ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$). Sabe-se que os íons do óxido de cobalto podem migrar para a estrutura da alumina durante o tratamento térmico. Além disso, o raio iônico do cobalto trivalente (0,063 nm) e do alumínio (0,054 nm) são bastante próximos e durante a calcinação em alta temperatura, é possível que os íons Co^{3+} do Co_3O_4 sejam gradualmente substituídos por Al^{3+} para produzir uma série de compostos de espinélio que pode incluir CoAl_2O_4 ou Co_2AlO_4 .^{46, 47}

Alguns estudos sugerem que ocorrem três fenômenos na interface óxido/líquido durante a impregnação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com íons Co^{2+} : (i) adsorção dos íons, (ii) dissolução da alumina, a taxa de dissolução da alumina é dependente das características da superfície como área, faces expostas e heterogeneidades (impurezas e defeitos) e (iii) precipitação dos cátions metálicos liberados do suporte e dos íons em solução com a formação de diferentes compostos como, por exemplo, fases do tipo hidrotalcitas.^{49, 50}

A adsorção de espécies iônicas de metais de transição na superfície de suportes de catalisadores depende do sistema em estudo, a deposição varia de mecanismos simples a complexos.⁵¹ Os fatores que influenciam esse processo são: (i) a solução eletrolítica, (ii) a superfície de óxido, e (iii) a região interfacial.⁵²

Catalisadores de cobalto suportados são muito utilizados na síntese Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos para produção de lubrificantes e combustíveis.⁵³ Moodley e colaboradores⁴⁷ demonstraram que durante a síntese Fischer-Tropsch o cobalto pode interagir com o suporte de alumina (Figura 10). Os autores propõem que as pequenas partículas de CoO podem (i) sinterizar para formarem aglomerados maiores, com uma interação relativamente enfraquecida com o suporte, os quais são em seguida reduzidos a cobalto metálico e (ii) um processo lento que envolve a formação de aluminato de cobalto a partir da interação das espécies CoO com o suporte.⁴⁷ O cobalto pode interagir com o suporte em diferentes estágios, desde a preparação do catalisador até durante a reação. Essa interação pode ocorrer de diferentes maneiras e tem grande influência no desempenho e atividade catalítica do catalisador.

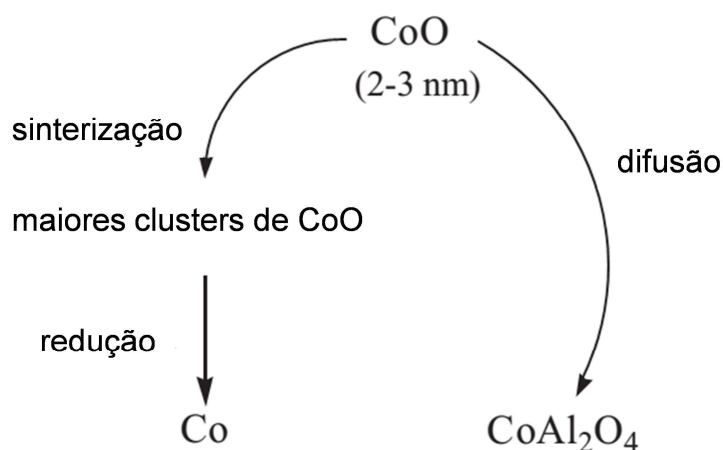


Figura 10. Possíveis caminhos para a formação de cobalto metálico e aluminato de cobalto a partir CoO durante a síntese Fischer-Tropsch.⁴⁷

I.6 Reação de reforma a vapor de etanol

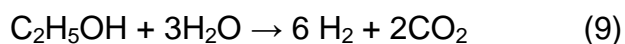
O hidrogênio é considerado uma fonte de energia limpa promissora, principalmente através do seu uso como combustível em sistemas de células a combustível.^{54,55} Além disso é utilizado em muitas indústria químicas, especialmente como reagente na produção de metanol e amônia, processamento de alimentos entre outros.⁵⁶

Uma rota atraente para a produção de hidrogênio é a partir da reação de reforma a vapor de etanol (ESR - *Ethanol Steam Reforming* em inglês). O

etanol tem recebido significativa atenção por ser uma substância derivada de fontes verdes e por causa da sua baixa toxicidade e facilidade de manuseamento.

O etanol pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de fontes de biomassa.^{57,58} Atualmente o etanol é produzido a partir da fermentação da cana de açúcar, grãos de milho e outros materiais ricos em amido. Recentemente as pesquisas tem se concentrado na produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica, o chamado bioetanol de segunda geração. A produção de etanol a partir de lignocelulose possibilita a utilização de diversas biomassas de baixo custo, tais como resíduos agrícolas e resíduos florestais (por exemplo, palha, ervas e madeira). Deste modo, o bioetanol pode ser produzido juntamente com o alimento a partir de fontes agrícolas.⁵⁹ Outra vantagem da reforma a vapor do etanol é o uso de álcool hidratado, eliminando o processo de separação etanol-água, que é empregado na produção do álcool anidro, atualmente utilizado em mistura com a gasolina.⁶⁰

Os sistemas catalíticos utilizados para a produção seletiva de hidrogênio a partir da ESR são constituídos por metais nobres e não nobres. Devido ao elevado custo dos metais nobres, tem aumentado o interesse nos metais não nobres, principalmente em catalisadores a base de níquel e cobalto.^{54,57,59} Um progresso significativo tem ocorrido para o entendimento das reações catalíticas de reforma através da caracterização de espécies intermediárias quimissorvidas nos sítios ativos e a identificação dos mecanismos reacionais e etapas limitantes na superfície^{48, 58} A formação de H₂ ocorre de acordo com a relação estequiométrica apresentada na Reação 9:



Porém outras reações podem ocorrer simultaneamente com a produção de hidrogênio, algumas dessas reações podem levar a formação de produtos indesejáveis.⁵⁹ Este conjunto de reações pode incluir, por exemplo:

- Decomposição do etanol em CH₄, CO e H₂:



- Hidrogenólise do etanol em CH₄ e H₂O:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Desidratação do etanol em etileno:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Desidrogenação do etanol em acetaldeído:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$$
- Decomposição do acetaldeído em CH₄ e CO:

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$$
- Formação de acetona via condensação aldólica seguida por desidrogenação:

$$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$$
- Reação de deslocamento gás-água:

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
- Reforma a vapor do metano:

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$$
- Reforma seca do metano:

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$$
- Metanação:

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

As reações de desidrogenação e desidratação do etanol são conhecidas por serem mais rápidas que a reação de reforma de etanol. Consequentemente, acetaldeído e etileno, respectivamente, podem estar presentes em concentrações significativas nos produtos.^{58, 59}

Os catalisadores à base de cobalto apresentam bom desempenho na reação de reforma de etanol devido a sua elevada atividade na quebra das ligações C-H e C-C.⁵⁷ Vários trabalhos tem demonstrado que a redutibilidade do cobalto, a dispersão e a interação com o suporte tem efeitos importantes sobre o desempenho catalítico.^{57, 61} Porém a natureza dos sítios ativos do cobalto durante a reação de ESR ainda é um tópico em debate.⁵⁸ As espécies de cobalto metálico e óxido de cobalto são frequentemente encontradas em catalisadores com elevada atividade nesta reação, porém a atividade de ambas

espécies de cobalto na estabilidade e seletividade dos catalisadores ainda está sendo investigada.^{48, 57}

Para a reação de reforma de etanol os catalisadores de cobalto podem ser suportados em uma ampla variedade de óxidos metálicos, tais como óxido de zircônio, cério, magnésio e alumina.⁵⁹ A principal função do suporte é de atuar como meio de dispersão, porém em muitos casos a natureza do suporte influencia a distribuição de produtos e a interação entre o metal e o suporte.⁴⁶ Por exemplo, moléculas de etanol podem se adsorver na superfície do suporte levando a formação de subprodutos indesejáveis. A presença de sítios ácidos na superfície da alumina pode favorecer a reação de desidratação do etanol formando etileno.⁵⁷ A interação metal-suporte depende de vários fatores como a concentração das espécies metálicas, natureza do suporte, condições das etapas de calcinação, redução e do método de preparação.^{46, 47, 59, 62, 63}

Os mecanismos de desativação de catalisadores de cobalto descritos na literatura são geralmente associados a oxidação da fase metálica, sinterização e transformações do estado sólido envolvendo difusão do cobalto no suporte formando espécies de difícil redução (exemplo aluminatos e silicatos). Durante a reação de reforma de etanol também pode ocorrer a formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador que podem bloquear os sítios ativos de cobalto levando a desativação do catalisador.^{47, 58}

Os metais de transição com baixa ocupação do orbital 3d, como o cobalto, interagem fortemente com as espécies intermediárias CH_4 e CH_x^* formadas após a clivagem da ligação C-C, resultando na sua decomposição em carbono atômico quimissorvido (C^*) e H_2 , num processo pirolítico. O desafio na obtenção de catalisadores estáveis para uso na ERS é equilibrar as etapas de ativação e de oxidação de C^* adsorvido. Se a taxa de formação de C^* for mais rápida do que a taxa de oxidação do C^* o acesso dos reagentes aos sítios ativos de Co^0 pode ser bloqueada pela acumulação e o crescimento de depósitos de carbono.⁶⁴

Vários estudos tem demonstrado que o suporte tem papel determinante para elevada atividade e estabilidade do catalisador, por exemplo, óxidos de cério têm a capacidade de doar espécies de oxigênio para espécies de etanol adsorvidas resultando na supressão da formação de coque aumentando a oxidação do carbono depositado.⁵⁸

O desenvolvimento de catalisadores que sejam ativos a temperaturas de reação relativamente baixas, sem a formação de sub-produtos indesejáveis e resistentes a deposição de coque são os maiores objetivos dos pesquisadores dessa área.⁵⁴ Isto requer um amplo conhecimento dos mecanismos fundamentais envolvidos e das espécies ativas durante as reações catalíticas.⁵⁹ Tal conhecimento é atualmente conseguido com o emprego de técnicas espectroscópicas que podem ser utilizadas em condições reais de reação (*operando*) e fornecer informações com boa resolução temporal sobre a natureza das espécies ativas transitórias. Entre as técnicas utilizadas para o estudo da ordem local em catalisadores heterogêneos, a espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é um poderoso método para caracterização *in situ* e *operando* dos catalisadores sob condições relevantes.

I.6 Objetivo geral

- Desenvolver metodologia de produção de aluminas macro-mesoporosas baseadas no método sol-gel acompanhado de separação de fases, para produzir suportes de catalisadores porosos.

I.6.1 Objetivos específicos

- Produzir aluminas com estrutura de poros hierárquica, composta por meso e macroporos a partir do uso integrado do método sol-gel acompanhado de separação de fases;
- Estabelecer os parâmetros determinantes na formação dos materiais, além de colocar em evidência a correlação entre composição e a estrutura porosa final;
- Realizar um estudo sistemático da relação entre a composição, parâmetro de processamento e a estrutura final do catalisador, visando a determinação das melhores condições para a produção de hidrogênio na reação de reforma a vapor de etanol;
- Estudar a estrutura dos catalisadores, bem como as mudanças estruturais e de estado de oxidação ocorridas na fase ativa durante a ativação e reação catalítica utilizando espectroscopia de absorção de raios X *in situ* e *operando* por Quick-XAS.
- Investigar os mecanismos de desativação e regeneração dos catalisadores, visando a compreensão das condições necessárias para obtenção de catalisadores estáveis.

Capítulo II. Parte experimental

II.1 Introdução ao Capítulo II

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais para a obtenção das aluminas com estrutura hierárquica de poros, dos catalisadores Co/Al₂O₃, as técnicas empregadas na caracterização destes materiais e os métodos utilizados para tratamento dos dados de XAS. Também serão apresentadas as condições experimentais para a realização dos testes catalíticos na reação de reforma a vapor de etanol.

II.2 Síntese das aluminas macro-mesoporosas

Com base na rota usada na síntese de sílica⁶⁵ e alumina¹⁹ um novo procedimento foi desenvolvido para a produção de aluminas com estrutura hierárquica de poros. O procedimento geral de síntese para as aluminas com diferentes indutores de separação de fases constituiu das seguintes etapas: 1,52 g de isopropóxido de alumínio (Al(OPrⁱ)₃) foi dissolvido em uma mistura de 2,4 mL de água deionizada e 1,31 mL de etanol, permanecendo sob agitação em um banho de gelo (T~3°C) por aproximadamente 30 min. Em seguida, o indutor de separação de fases foi adicionado ao sistema que permaneceu sob agitação por mais 10 min. A solução foi transferida para um tubo de vidro fechado que foi colocado em uma estufa a 40 °C para gelatinização. Após a gelatinização os géis foram envelhecidos a 40 °C por 24 h, secos a 50 °C por 48 h e calcinados a 600 °C em ar por 2 h.

A razão mol/mol com base na fonte de alumínio dessa mistura reacional foi: 1 Al(OPrⁱ)₃ : 3 CH₃CH₂OH : 18 H₂O : X indutor de separação de fases

II.2.1 Indutor de separação de fases – PEO

O polímero óxido de polietileno (PEO) M_w = 4000 g mol⁻¹ foi utilizado como indutor de separação de fases. Diferentes quantidades de PEO foram utilizadas e as amostras foram denominadas de acordo com a razão mol/mol de PEO em: Prⁱ-0, PrⁱPEO-0,001; PrⁱPEO-0,01; PrⁱPEO-0,03; PrⁱPEO-0,05.

II.2.2 Indutor de separação de fases – PPO

A óxido de polipropileno (PPO) M_w = 1000 g mol⁻¹ também foi investigado como indutor de separação de fases. Devido a não solubilização do PPO M_w =

4000 g mol^{-1} na mistura de água e etanol utilizada nessa síntese foi utilizado o PPO $M_w = 1000 \text{ g mol}^{-1}$. Diferentes quantidades de PPO foram estudadas e as amostras foram denominadas de acordo com a razão mol/mol de PPO em: Prⁱ-0, PrⁱPPO-0,01; PrⁱPPO-0,05; PrⁱPPO-0,1; PrⁱPPO-0,3; PrⁱPPO-0,5.

II.2.3 Precursor – Cloreto de alumínio (AlCl_3)

Em um procedimento baseado nos trabalhos de Tokudome e colaboradores^{19, 27} amostras de aluminas porosas foram preparadas utilizando o cloreto de alumínio como precursor. Nesta síntese 2,53 g de PEO ($M_w = 4000 \text{ g mol}^{-1}$) foram dissolvidos em uma mistura de 4,24 mL de água deionizada e 2,51 mL de etanol. O sistema permaneceu em agitação a temperatura ambiente. Em seguida, 3,05 g de cloreto de alumínio foi adicionado ao sistema que permaneceu sob agitação por mais 10 min. Após adicionar 2,65 mL de óxido de propileno e manter sob agitação por 1 min, o sol homogêneo foi transferido para um tubo de vidro, selado e envelhecido a 40 °C para gelatinização. As amostras foram secas e calcinadas nas mesmas condições das amostras produzidas com isopropóxido de alumínio. A composição mol/mol dessa mistura reacional foi: 1 AlCl_3 : 3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 18 H_2O : 3 PO : X PEO

Diferentes quantidades de PEO foram estudadas e as amostras foram denominadas de acordo com a razão mol/mol de PEO: CIPEO-0; CIPEO-0,01; CIPEO-0,05 e CIPEO-0,07.

II.3 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida de nitrato de cobalto. Para obtenção de um catalisador com 10 % em massa de cobalto metálico em relação a massa de alumina, 0,99 g de nitrato de cobalto hexahidratado foi dissolvido em 40 mL de água deionizada. O sistema ficou sob agitação a 130 rpm por 120 min. Os catalisadores foram secos por 24 h a 50 °C e calcinados a 450 °C em ar por 240 min.

II.3.1 O papel do suporte

Os catalisadores suportados em diferentes aluminas foram denominados de acordo com o indutor de separação de fases em: Co/PrⁱPEO, CoPrⁱPPO e Co/COM (suportado em alumina comercial).

II.3.2 O papel da temperatura de calcinação do suporte

Antes da impregnação os suportes de alumina foram calcinados a 800 °C. Os catalisadores foram denominados de acordo com a natureza da alumina em: Co/PrⁱPEO 800, Co/PrⁱPPO 800 e Co/CIPEO 800.

II.3.3 O papel da temperatura de calcinação do catalisador

Os catalisadores suportados na alumina PrⁱPEO-0,05 foram calcinados a: 600 °C e 450 °C por 240 min e denominados: Co/PrⁱPEO 600 °C e Co/PrⁱPEO 450 °C.

II.4 Caracterização

II.4.1 Porosimetria de mercúrio

A distribuição de tamanho e o volume de poros das amostras foram determinadas a partir da porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando o aparelho AUTOPOREIII, fabricado pela Micromeritics. Utilizou-se um porta-amostra (penetrômetro) para sólidos com volume de 3,1831 mL e constante capacitiva de 10,79 µL/pF. Antes das análises, as amostras foram mantidas em estufa a 50 °C por 24h. A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5 e 40.000 psia.

II.4.2 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio

Para medidas das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ utilizou-se o equipamento ASAP 2010 da Micromeritics. As amostras foram submetidas a 100 °C em vácuo de $\cong 1$ µmHg para limpeza da superfície. As medidas foram realizadas a 77 K, usando o método volumétrico estático e intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998. A área superficial específica e a distribuição de tamanho de mesoporos foram determinadas pelos métodos de BET e BJH, respectivamente.⁶⁶

II.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura das amostras foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG (Jeol, modelo JSM-7500F)

empregando-se uma tensão de 2 kV. As amostras foram fixadas em suporte de alumínio utilizando-se pasta condutora à base de prata e recobertas por uma camada de ouro.

II.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) as amostras foram dispersas em uma solução de isopropanol e depositadas em grades tipo lacey-carbon. As medidas foram realizadas em um microscópio A JEOL JEM 3010 operando a 300 kV.

II.4.5 Microscopia ótica

A estrutura do PEO em solução foi observada com um microscópio ótico de luz polarizada (Olympus BX41). As amostras foram depositadas em lâminas de vidro e observadas a temperatura ambiente sem nenhum tratamento.

II.4.6 Difração de raios X

A presença de fases cristalinas das aluminas e dos catalisadores foi analisada por difração de raios X de policristais usando um difratômetro D-5000 da Siemens, radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromatizada por um cristal curvo de grafite, ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) operando a 40 KV e 30 mA. Os dados foram coletados num intervalo angular de 2θ entre 5° e 90° com passo de $0,05^\circ 3s^{-1}$. O tamanho médio de cristalito foi determinado usando a equação de Scherrer (Equação 10).⁶⁷

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

onde λ é o comprimento de onda, β é a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de Bragg.

II.4.7 Termogravimetria

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento SDT 600 Simultaneous DTA/TG da TA Instruments. As amostras condicionadas em cadinho de alumina de 90 μL foram aquecidas com uma taxa de 10°Cmin^{-1} sob vazão de ar de 100 mLmin^{-1} .

II.4.8 Ressonância magnética nuclear

As análises de RMN ^{27}Al no estado sólido foram realizadas em um espectrômetro Varian INOVA 500 equipado com uma sonda de 7mm operando a 4.5 kHz. Os valores do deslocamento químico do ^{27}Al são relativos a solução aquosa $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ usada como referência. Para cada espectro 256 varreduras foram adquiridas.

II.4.9 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram coletados utilizando 64 varreduras entre $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ em um espectrômetro FTIR - VERTEX 70 (Bruker) equipado com um acessório de ATR (reflectância total atenuada).

II.4.10 Turbidimetria

Os experimentos de turbidez foram realizados em um turbidímetro da Microtube. A calibração foi realizada com padrões de 0,1, 8, 80, 1000 e 4000 NTU. Os experimentos foram realizados *in situ* durante a gelatinização a 40°C por 60 min.

II.4.11 Cinética de secagem

A perda de massa e retração das amostras durante a secagem foi estudada com o auxílio de uma câmara para monitoramento da secagem, com temperatura e umidade relativa do ar controlada. Os géis foram moldados na forma de cilindros de 1 cm de diâmetro e 1 cm de altura.

A câmara para monitoramento *in situ* do processo de secagem de géis e sólidos porosos foi desenvolvida pelo Grupo de Físico-Química de Materiais do IQ/Unesp. Os principais componentes do equipamento projetado e construído para o monitoramento da temperatura, da massa e do tamanho de corpos durante o processo de secagem em condições programadas estão representados com detalhes na Figura 11.⁶⁸

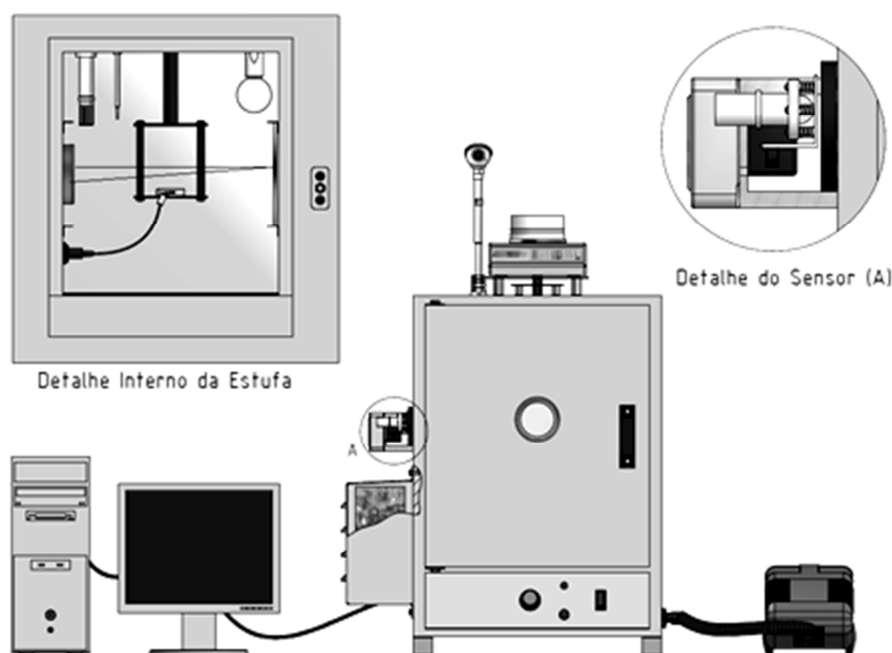


Figura 11. Esquema dos principais componentes da câmara de secagem.⁶⁸

II.4.12 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) foram realizados na linha SWING no Síncrotron SOLEIL/França e na linha SAXS 1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)/Campinas.

SAXS1: A linha equipada com um espelho silicon-W/B4C para focalizar o feixe de raios X monocromático no plano do detector ($I = 1,488 \text{ A } ^\circ$). O detector 2D (Pilatus 300k) foi posicionado a 2m da amostra, resultando em um vetor de espalhamento q de $0,15$ a 4 nm^{-1} ($q = (4\pi/\lambda)\sin \theta$; 2θ = ângulo de espalhamento). No estudo do processo de gelatinização *in situ* as amostras foram colocadas em um porta-amostra de líquidos e mantidas a 40°C durante os primeiros 60 min da transição sol-gel. A calcinação das amostras também foi estudada *in situ* utilizando um porta-amostra capilar e um forno Linkam, as amostras foram aquecidas a 5°Cmin^{-1} até 600°C onde permaneceram 30 min.

SWING: A radiação síncrotron na estação experimental SWING é provida por ondulador U20, sendo monocromatizada por um cristal duplo de Si e focalizada por dois espelhos curvos de Si. A detecção foi realizada por detector tipo CCD bidimensional. Empregou-se $\lambda = 0,8266 \text{ \AA}$ e a distância amostra detector foi trocada em função do tipo de experimento. Os

experimentos *in situ* durante a gelatinização foram realizados utilizando um porta-amostra capilar e um forno LINKAM mantido a 40 °C por 60 min.

II.4.13 Espectroscopia de fotoelétrons

As análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram realizadas em um equipamento UNI-SPECS UHV Surface Analysis System (LEFE - IQ/UNESP). Para excitação dos fotoelétrons foi utilizada a radiação Mg K α ($h\nu$ = 1253,6 eV). O fundo inelástico dos picos de fotoemissão de C 1s, O 1s e Al 2p foi subtraído utilizando o método de Shirley.

II.4.14 Redução a temperatura programada

Os experimentos de redução a temperatura programada (TPR) foram realizados em um equipamento Micromeritics Autochem 2910. Antes da redução as amostras foram tratadas a 400 °C em vazão de Ar (30 mLmin⁻¹) por 30 min e depois resfriadas até a temperatura ambiente. As amostras foram aquecidas a 10 °Cmin⁻¹ até 1000 °C sob vazão de 10 mLmin⁻¹ de uma mistura de 10 % de H₂/Ar. O consumo de hidrogênio foi monitorado por um detector de condutividade térmica.

II.4.15 Espectroscopia Raman

A análise de carbono depositado no catalisador após a reação foi feita utilizando um espectrômetro de Raman RXN1 785 nm (Kaiser Optical Systems, Incorporation) com interface via fibras ópticas a um microscópio Leica.

II.4.16 Espectroscopia de absorção de raios X (borda k do Al)

As medidas de XAS na borda do alumínio foram realizadas na linha LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) no Síncrotron SOLEIL. O monocromador equipado com um par de cristais KPT (011) foi calibrado no primeiro ponto de inflexão da borda K do alumínio (1559 eV) de uma folha de alumínio metálico. Os espectros foram coletados em passos de 1 eV abaixo da borda, 0,2 eV na região da borda e 1 eV após a borda até 1700 eV a uma taxa de contagem de 1 s. Os dados foram coletados em modo de rendimento total de elétrons.⁶⁹

II.4.17 Espectroscopia de absorção de raios X (borda k do Co)

As medidas *in situ* e com resolução temporal de absorção de raios X (XAS) foram feitas com um monocromador Quick-XAS na linha SAMBA no Síncrotron SOLEIL (Saint-Aubin, França).⁷⁰ O cristal Si (111) foi ajustado para um ângulo de Bragg de 13,9°. Para medir o espectro XAS na borda K do Co foi escolhida a amplitude de oscilação do cristal em torno de 2,2°. O monocromador foi calibrado ajustando o primeiro ponto de inflexão do espectro da borda K de uma folha de cobalto metálico padrão em 7709 eV. Uma frequência de 1 Hz foi utilizada na oscilação do *channel-cut* para obter a cada segundos dois espectros de 4800 pontos com a energia média de cada passo de 0,25 eV. Espectros XAS foram medidos em modo de transmissão com três câmaras de ionização preenchidas com gás nitrogênio. A rejeição dos harmônicos foi feita usando dois espelhos de silício revestidos com 50 nm de Pd ajustados a incidência de 4 mrad.

II.4.17.1 Tratamento de dados de XAS

A análise dos dados XAS foi realizada utilizando o pacote de programas IFEFFIT⁷¹. O programa Athena foi utilizado para a normalização e alinhamento dos espectros de absorção e para a extração das oscilações EXAFS (χ).

A normalização dos espectros foi realizada pela subtração da pré-borda e da absorção atômica. Para isso ajustou-se uma reta na região de pré-borda e um polinômio de terceira ordem na região de pós-borda. Subtraindo o sinal entre essas funções é determinado o salto, a diferença entre os dois patamares como sendo 1 (Figura 12). A normalização permite que o espectro de absorção não dependa do fluxo de fótons antes e depois da amostra.

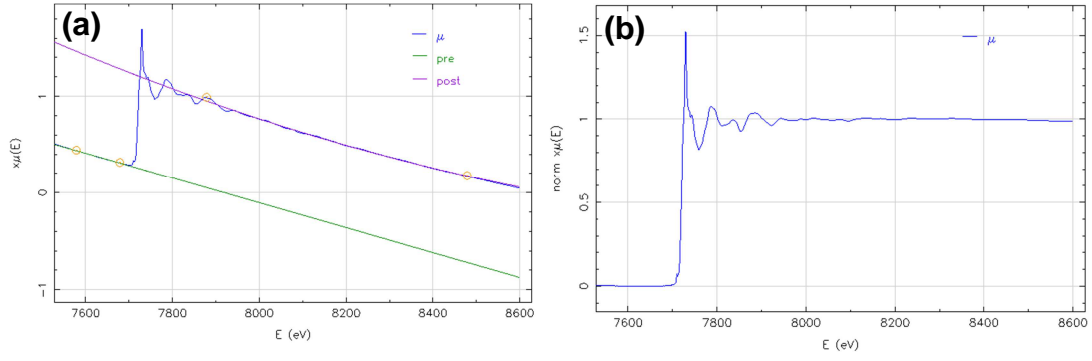


Figura 12. (a) Subtração da pré-borda e da absorção atômica, (b) espectro normalizado.

O valor da energia da borda de absorção (E_0) foi determinado como o máximo da derivada do espectro de absorção (Figura 13). Os espectros foram alinhados com o espectro de uma folha de cobalto metálico calibrado na energia de 7709 eV. Para estudos dinâmicos foram somados 10 espectros medidos em 0,5 s para melhorar a relação sinal-ruído.

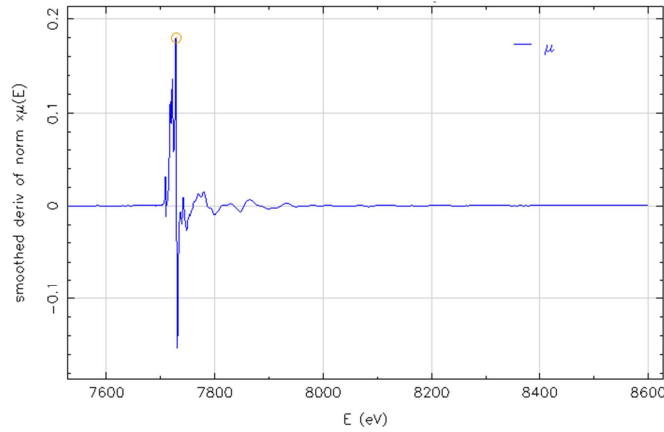


Figura 13. Derivada do espectro de absorção (escolha do E_0).

Depois da normalização dos espectros de absorção o sinal de EXAFS pode ser extraído. As oscilações de EXAFS (χ) são definidas como:

$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (11)$$

onde μ é o coeficiente total de absorção de raios X da amostra e μ_0 está relacionado a seção de choque de absorção correspondente a ejeção do fotoelétron, sem considerar os átomos vizinhos.

A determinação de μ_0 foi feita utilizando o algoritmo Autobk implementado no programa Athena. Para isso foi considerado que todo sinal abaixo de uma distância chamada de R_{bkg} não possui informação estrutural, é o background. O comportamento de μ_0 nessa região foi simulado por um polinômio interpolar tipo spline. Os parâmetros da spline foram otimizados de forma a minimizar a magnitude da transformada de Fourier na região de frequências menores que R_{bkg} .

Com o espectro de EXAFS obtido foi feita a transformada de Fourier (TF) do espaço k ao R utilizando uma janela do tipo Kaiser-Bessel ($dk=2$) entre $k_{\text{min}}=3,3$ e $k_{\text{max}}= 11,3$ (Figura 14a). A transformada de Fourier da função $\chi(k)$ permite a visualização da distribuição radial dos átomos em torno do átomo absorvedor (Figura 14b).

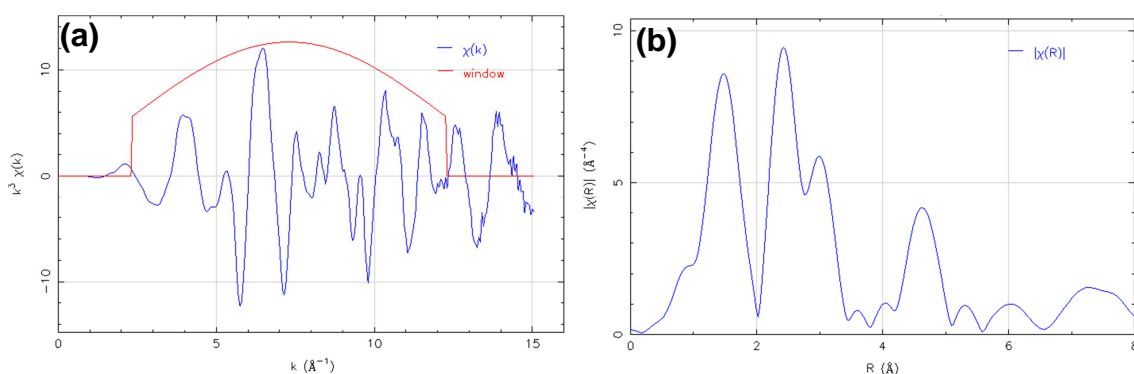


Figura 14. (a) Espectro de EXAFS (b) transforma da Fourier (TF) obtido a partir do espectro de EXAFS.

O ajuste do sinal de EXAFS foi feito utilizando o programa Artemis.⁷¹ O modelo teórico para obtenção dos parâmetros estruturais a partir do ajuste do sinal de EXAFS foi feito com o programa FEFF para a folha de cobalto metálico usada como referência. Os dados cristalográficos e o grupo de simetria foram empregados para gerar os arquivos no programa FEFF para obtenção das curvas teóricas. Então as funções de fase e amplitude foram calculadas e ajustadas aos espectros experimentais. Os parâmetros estruturais ajustados foram o número de átomos retroespalhadores (N), distância de ligação (R) e desordem estrutural (fator de Debye Waller) (σ^2). O processo de ajuste foi feito utilizando o método Levenberg-Marquardt para minimizar a diferença entre o

espectro calculado e o medido. O erro experimental dos ajustes foi de cerca de 10 % para N, 1 % para R e 20 % para σ^2 .

A quantificação das espécies de cobalto presentes nos catalisadores secos, calcinados, durante a ativação e a reação foi determinada por combinação linear. O espectro de uma dada amostra composta por uma mistura A + B pode ser descrito como uma combinação linear do espectro de A e do espectro de B. A combinação linear (LC) dos espectros de XANES foi realizada na faixa de energia de -20 a 120 eV em torno da borda.

II.4.17.2 Métodos quimiométricos (MCR-ALS)

Métodos multivariados sofisticados baseados em álgebra linear podem ser utilizados para a estimativa do número de componentes em uma mistura de espécies desconhecidas em uma reação para extração dos espectros puros e o perfil de concentração de cada espécie. Neste trabalho os intermediários produzidos da transformação de Co_3O_4 em nanopartículas de Co^0 , passando por CoO são conhecidos. Porém a utilização das fases cristalinas maciças para reconstrução dos espectros de XANES medidos durante a ativação e a reação não levam ao melhor ajuste devido ao fato das espécies maciças serem muito estruturadas e os catalisadores serem compostos por nanopartículas.

Um estudo recente da ativação de catalisadores de cobre suportado em alumina demonstrou o poder dos métodos quimiométricos para a extração das espécies puras presentes durante a ativação.⁷² Os métodos empregados são a análise de componentes principais (ACP) e o método de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS). As ideias principais desses métodos são representar a matriz de dados originais (**D**) contendo os espectros **q**, registrados ao longo da reação, com o número **k** de pontos de energia pela soma do produto de duas matrizes, **C** (matriz de concentração relativa) e **S^T** (matriz de espectros puros) caracterizado por cada matriz em uma direção por uma pequena dimensionalidade **n** menor que **q**, e uma matriz residual **E** contendo o ruído experimental, apresentados na Figura 15.

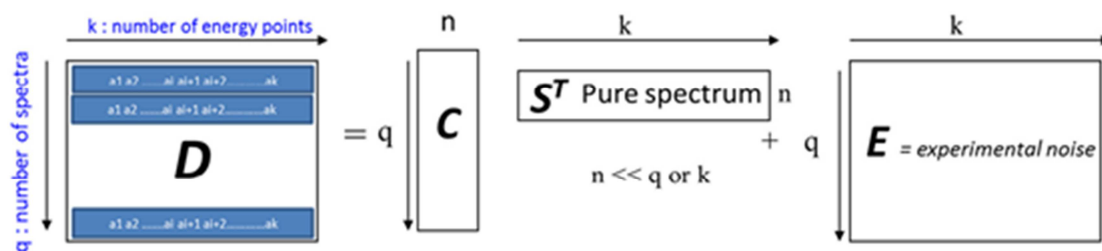


Figura 15. Esquema do método MCR-ALS.

Na abordagem da análise de componentes principais (ACP) os vetores correspondentes a absorbância de um conjunto de dados são representados matematicamente como uma soma linear de um conjunto de vetores descorrelacionados \mathbf{S}^T chamados de componentes principais ponderados pela proporção desses componentes carregados na coluna do vetor \mathbf{C} . A análise ACP é possível, se o número de espectros é maior do que o número de componentes. Cada componente faz uma contribuição máxima para a soma dos desvios da variável sob a limitação de que cada componente é ortogonal aos componentes anteriores. Então a ACP permite a redução de um grande conjunto de dados a um controlável conjunto de espectros. É interessante notar que este conjunto de componentes determinados não são espectros das espécies químicas, sua identificação desde que os espectros tenham sido medidos experimentalmente pode ser obtida através do chamado método de transformação alvo, como explicado por Manceau e colaboradores.⁷³

O método de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS) proporciona a estimativa significativa de \mathbf{C} e \mathbf{S}^T em que essas matrizes assumem um significado químico que é o vetor da coluna i de \mathbf{C} , o perfil de concentração das espécies químicas i descritas pelo seu espectro puro representado pelo vector i fileira de \mathbf{S}^T . Tal decomposição em matrizes significativas, no caso da espectroscopia de absorção é a transcrição da relação de Beer-Lambert a qual a espectroscopia obedece. A convergência do algoritmo MCR-ALS nas matrizes \mathbf{C} e \mathbf{S}^T é auxiliada pelo uso de restrições físicas significativas, tais como a não-negatividade da concentração e do espectro de absorção e/ou a concentração de unimodalidade o que significa que nenhum máximo secundário pode descrever os perfis de concentração das espécies. O número de componentes n que deve ser utilizado como suposição

de partida para o ajuste tem que ser determinado antes de começar a regressão utilizando, por exemplo, o método ACP. A metodologia MCR-ALS aplicada a XAS pode ser encontrada em mais detalhe na literatura.^{72, 73}

O uso desses métodos quimiométricos para a determinação da especiação (perfis de concentração e espectros puros) por Quick-XAS durante a reação é hoje um método indispensável para lidar com a grande quantidade de dados que uma linha de Quick-XAS oferece a cada segundo por várias horas de cinética. Por isso, observa-se um notável aumento de publicações recentes que utilizam esses métodos em diferentes campos científicos como armazenamento de energia, catálise, materiais e ciências ambientais.⁷²⁻⁷⁶

Ambos os métodos ACP e MCR-ALS foram utilizado neste trabalho para isolar as espécies de cobalto durante a ativação do catalisador e da reação. Também para determinação dos óxidos precursores (espécies de cobalto suportado antes da ativação) para uma classe de catalisadores de acordo com as condições de preparação. Usamos a plataforma Matlab para realizar a ACP e determinar o número mínimo de componentes necessários para a reprodução satisfatória do conjunto de dados de XAS experimentais. O algoritmo de análise por componentes principais utilizado neste trabalho no Matlab é baseado no trabalho de Faro Jr e colaboradores⁷⁷ e Malinowski⁷⁸. Os ajustes MCR-ALS foram realizados usando a ferramenta als2004 desenvolvida pelo grupo de Roma Tauler para a plataforma Matlab.⁷⁹

II.4.17.3 Análise quimiométrica dos catalisadores suportados em diferentes suportes

Neste trabalho diversos catalisadores foram preparados utilizando diferentes suportes e variando as condições de preparação (temperatura de calcinação do catalisador, do suporte e porcentagem de cobalto depositado) e o tempo de envelhecimento entre a preparação e a análise por XAS. Constatase que a fase de cobalto depositada era sensível a estes parâmetros que conduzem a uma variação da forma do espectro medido à temperatura ambiente (Figura 16).

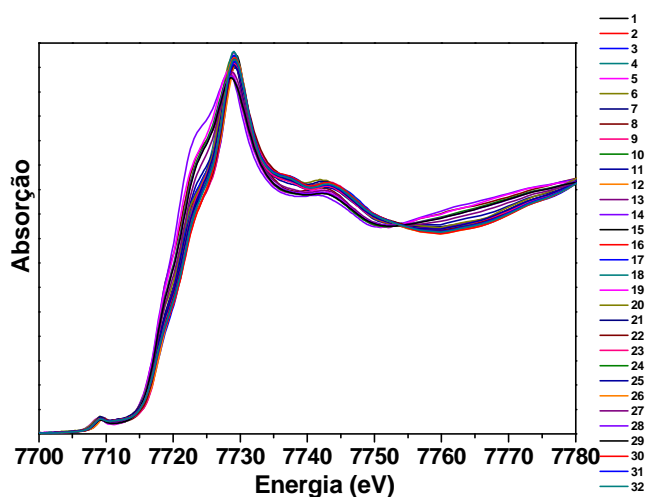


Figura 16. Espectros de XANES dos diferentes catalisadores de cobalto (a amostra referente a cada número de espectro está descrita na Tabela 1).

Tabela 1. Diferentes catalisadores analisados por XAS.

Número do espectro	Nome da amostra
1	PPO450_RT_He_av250
2	M4PEO450_RT_He
3	COM450_RT_He
4	PEOs800_activ_H2
5	COMs800_RT_N2_sum
6	PPOs800_RT_N2
7	Co10_Al2O3_PEO_cal600
8	Co10_Al2O3_PPO_cal600
9	Co10_Al2O3_com_cal600
10	M4PEO450_RT
11	M3PEO450_RT_He
12	M2PEO450_RT_He
13	PPOAl800
14	PPO_cal_SOLEIL
15	PEOAl800_av150
16	COM_calSOLEIL
17	Co_Almaster
18	ACPEO800
19	ACPEO600
20	5Co_com
21	20Co_com
22	E2COM450_RTN2
23	R12PEO450_RT
24	R11PEO450_RT
25	R10COMPt_RT
26	R9COM_RT_He
27	R8PPO_RT
28	R7PEO450_RT_He
29	R6PEOPt_RT
30	R5COM
31	R4AC_notemplate

A forma do espectro de XANES medido para alguns catalisadores parece a fase de Co_3O_4 e para outras a fase CoAl_2O_4 (Figura 17). Por isso os espectros dessas referências serão adicionados para análise de componentes principais (ACP) das 32 amostras de catalisadores de cobalto suportados em alumina.

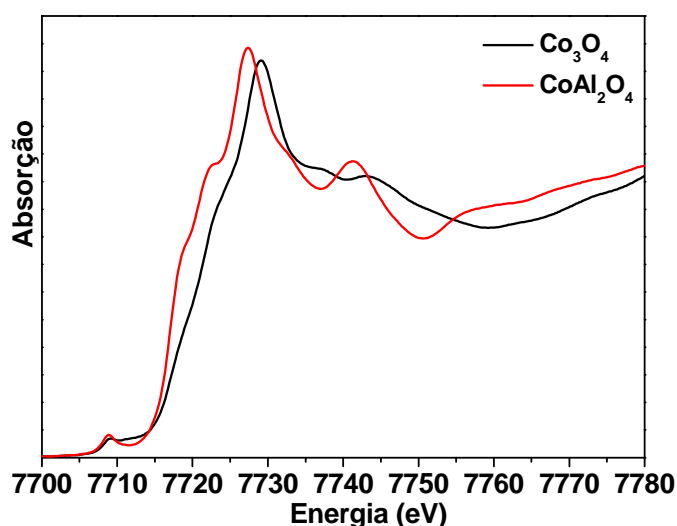


Figura 17. Espectros de XANES das referências Co_3O_4 e CoAl_2O_4 .

Para a análise por componentes principais, a matriz de análise, chamada aqui de **D**, foi construída a partir dos espectros das 32 amostras e dos 2 padrões de Co_3O_4 e CoAl_2O_4 (5 espectros medidos nas linhas SAMBA e ROCK), inseridos como vetores coluna nesta matriz (depois de centralizar os dados sobre a média e normalizá-los em relação ao seu desvio padrão). Esta matriz de análise foi decomposta segundo o algoritmo de decomposição em componentes singulares, sendo obtidas as matrizes de *scores*, *loadings* e autovalores.

Um método bastante simples e também bastante utilizado para determinar o número de componentes principais que devem ser retidas na análise, ou seja, quantos componentes se referem a padrões de comportamento exibidos pelos dados e quantas se referem simplesmente a ruído. O método chamado Scree Test, um método gráfico inicialmente proposto por R.B. Cattell.⁸⁰ Neste método, locamos as variâncias com um simples gráfico de linha, e o autor sugere achar o ponto onde o decréscimo suave dos autovalores aparentemente se nivela à direita deste ponto. A partir daí só

poderão ser encontrados Scree fatoriais, onde o termo Scree é utilizado em analogia ao termo geológico que indica os debris que se acumulam na parte inferior de uma inclinação rochosa. De acordo com este critério, em nosso caso, somente serão retidas inicialmente três componentes principais, conforme pode ser observado na Figura 18.

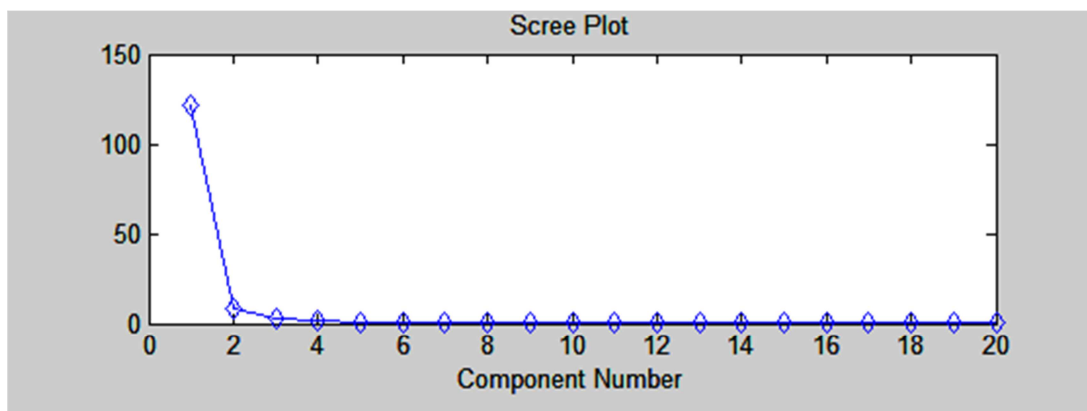


Figura 18. Método Scree Test.

A representação das amostras nos novos eixos definidos pelos componentes principais PCA1, PCA2 e PCA3 são obtidos pelos gráficos em 3D ou 2D os *loadings* obtidos para cada amostra conforme PCA1, PCA2 e PCA3, estes são representados e apresentados na Figura 19. Podemos observar nos gráficos a presença de 3 conjuntos que são delimitados pelas linhas vermelhas, azuis e verdes. O conjunto verde contém unicamente os espectros da referência CoAl_2O_4 e o vermelho contém um conjunto de catalisadores, bem como dados relativos aos Co_3O_4 . Finalmente, o conjunto azul é separado e inclui um conjunto de espectros de catalisadores equivalentes cujas estruturas estão alinhados com os espectros CoAl_2O_4 mas com uma redução significativa de intensidades.

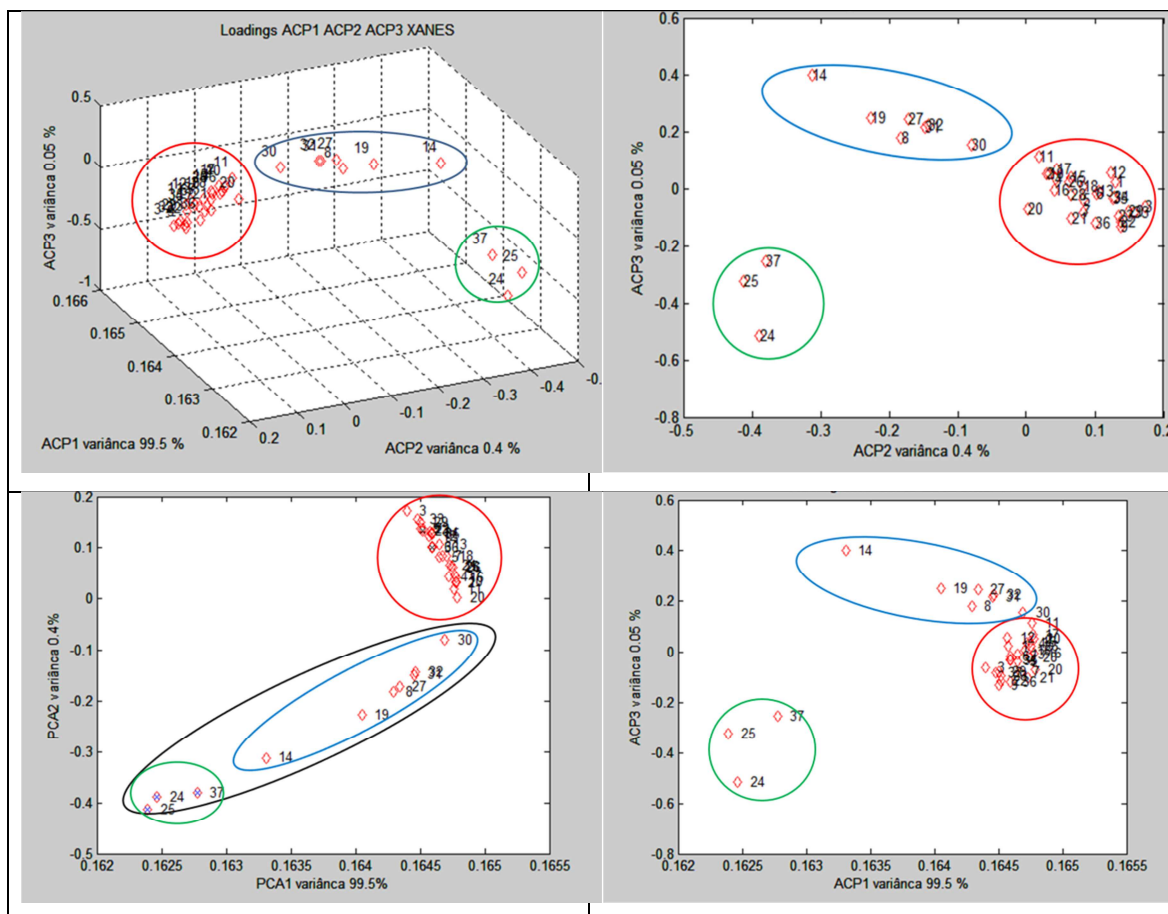


Figura 19. Loadings PCA1, PCA2 e PCA3.

Os espectros de XANES dos componentes de cada conjunto são apresentados na Figura 20.

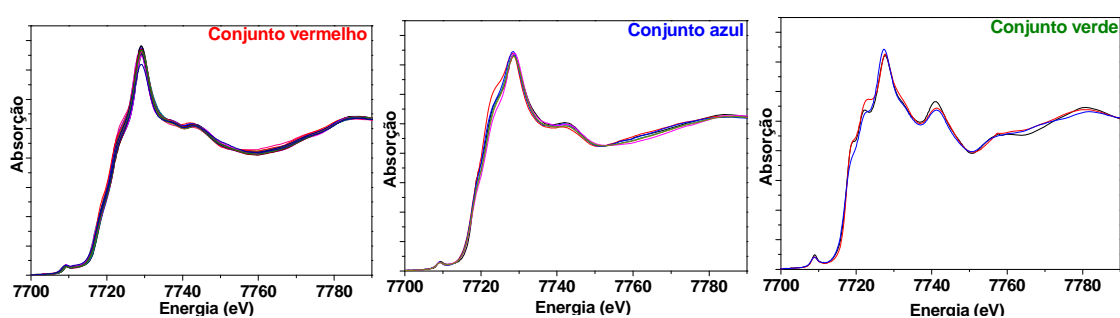


Figura 20. Espectro de XANES das amostras constituintes dos conjuntos vermelho, azul e verde.

Na representação 2D dos *loadings* das amostras entre as componentes de maior variância ACP2 contra ACP2, os conjuntos azuis e verdes seguem uma direção comum no espaço (representada pelo conjunto preto) indicando que existe certa correlação entre os dois subconjuntos. Esta análise sugere

que o conjunto de catalisadores pode ser descrito por duas espécies majoritárias: Co_3O_4 e uma espécie do tipo espinélio CoAl_2O_4 .

Para aprofundar a análise, foram considerados apenas os espectros de catalisadores por uma análise do tipo MCR-ALS. Esta análise foi realizada utilizando a als2004 desenvolvida pelo grupo de Roma Tauler ⁷⁹ fornecendo como espectro “guess” para o início dos mínimos quadrados, minimizando espectros 3 e 14 que pertencem ao conjunto azul e vermelho descritos acima. Esses espectros foram extraídos pelo algoritmo SIMPLISMA ⁷⁹ como os mais “puros” do conjunto de amostras. As restrições utilizadas na modelagem são: não-negatividade de espectros e concentrações e estreita relação com os percentuais dos componentes. A variação da concentração unimodal não foi aplicada devido ao arranjo aleatório de amostras na matriz. As fases puras Co_3O_4 e CoAl_2O_4 foram excluídas da análise, a classificação comum das matrizes de espectros e concentração consideradas é 2. A Figura 21 mostra a interface gráfica obtida como resultado da minimização por MCR-ALS, o erro R-factor que é obtido no programa Athena do resultado da minimização por combinação linear utilizando os componentes extraídos por MCR-ALS (o parâmetro E_0 para cada componente restante foi fixado como 0) é indicado no topo da figura para cada componente.

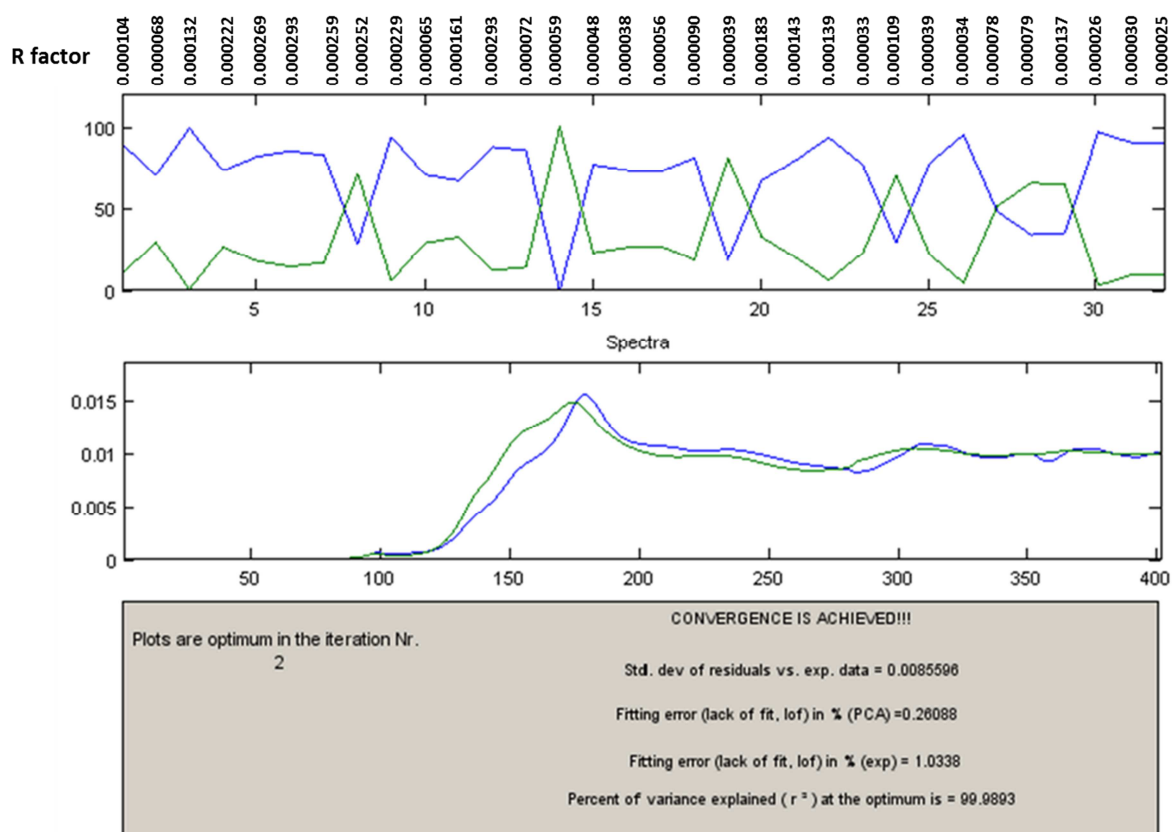


Figura 21. Minimização calculada por MCR-ALS para os diferentes catalisadores.

Os espectros de XAS dos componentes puros apresentados na Figura 22 serão utilizados para a determinação da composição dos catalisadores.

II.4.17.4 Análise quimiométrica dos catalisadores durante a ativação e a reação

No começo da tese nós determinamos as espécies de cobalto durante a ativação e a reação por combinação linear utilizando os espectros de amostras comerciais de Co_3O_4 , CoO , CoAl_2O_4 e uma folha de cobalto metálico como referência.

O surgimento de métodos quimiométricos na linha SAMBA nos levou a considerar essa abordagem. A análise quimiométrica foi realizada utilizando um algoritmo MCR-ALS als2004. Para todas as amostras é evidente a presença de 3 espécies: a espécie inicial medida a temperatura ambiente antes da ativação, uma espécie intermediária do tipo CoO e uma espécie metálica Co^0 . Apesar da

evidência anterior de que uma mistura de fases caracteriza a espécie de óxido de partida, a análise por SIMPLISMA não consegue resolver uma mistura de dois componentes nas espécies iniciais mesmo se nós forçamos o programa a considerar 4 espécies. Para a especiação das fases de cobalto dos catalisadores forma utilizadas as 2 espécies determinadas para o óxido de partida (Co_3O_4 e CoAl_2O_4) e 2 espécies calculadas a partir dos espectros obtidos durante a redução (CoO e Co^0).

II.5 Reação de reforma a vapor de etanol

A ativação do catalisador e a reação de ESR foram monitorizadas *in situ* na mesma amostra, utilizando uma célula específica ligada ao sistema de alimentação de gases instalado na linha SAMBA.⁸¹ Para conseguir a absorção ótima desejada da amostra (*edge jump* de 1), 23 mg de catalisador em pó foram misturados com cerca de 13 mg de nitrito de boro (BN). Durante o tratamento de ativação, o catalisador foi exposto a um fluxo de H_2 de 12 mLmin^{-1} a pressão atmosférica em aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ da temperatura ambiente até $450 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura foi mantida a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Em seguida, a temperatura foi reduzida até $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma mistura de vapor em uma razão mol/mol de água/etanol igual a 6 foi injetada continuamente no reator utilizando-se uma vazão de 40 mLmin^{-1} de He como gás de arraste. Para garantir esta composição da fase vapor, utilizou-se uma mistura líquida de razão mol/mol de etanol/água igual a 0,4 e de acordo com a relação de Equilíbrio Líquido-Vapor da Lei de Raoult (Equação 12) estimou-se que o saturador deveria ser mantido a $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$P_{\text{(solução)}} = (P_1) x_1 + (P_2) x_2 \quad (12)$$

onde P é a pressão e x a fração molar.

A atividade do catalisador na reação ESR e a seletividade dos produtos foram analisadas de 400 até $580 \text{ }^\circ\text{C}$ com patamares isotérmicos de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. A composição do gás de saída do reator foi monitorada continuamente através de um espectrômetro de Raman (Kaiser Optical Systems) equipado com uma sonda sensível a gás localizada na saída da célula. Os produtos também foram monitorados online por um espectrômetro

de massas quadrupolo (Cirrus, MKS) (Figura 22). Para todos os experimentos a composição da fase gasosa foi calculada a partir do sinal de espectrômetro de massas utilizando as proporções m/e de 44, 32, 31, 28, 26, 15, 2 para o CO₂, CH₃CHO, CH₃CH₂OH, CO, C₂H₄, CH₄, e H₂, respectivamente. As contribuições de fragmentação de outras espécies químicas diferentes das indicadas foram subtraídas, bem como o ruído de fundo.

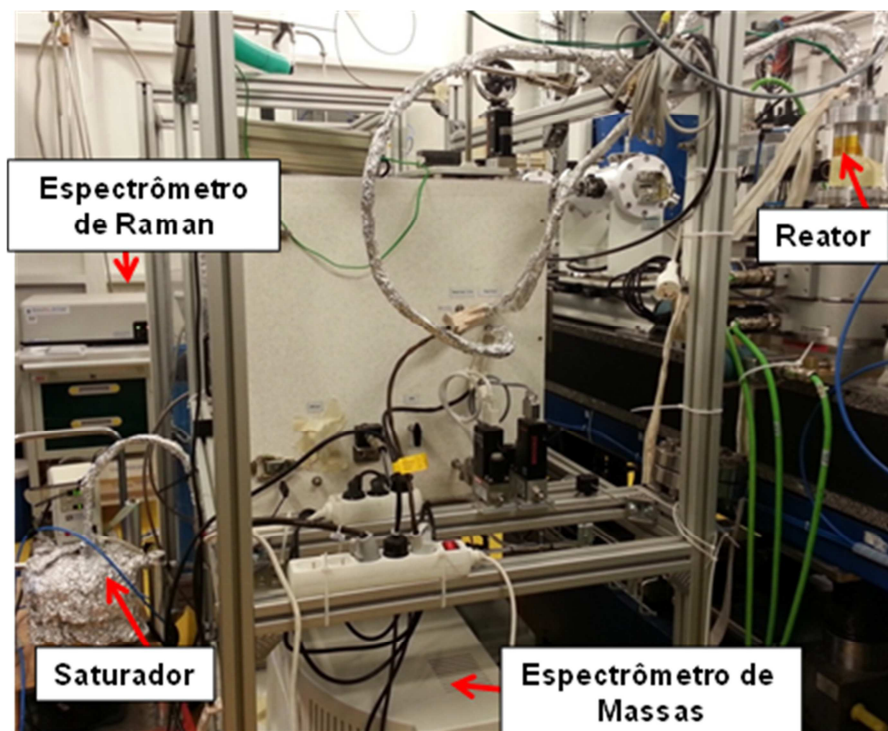


Figura 22. Montagem experimental com acoplamento de técnicas para a realização dos testes catalíticos na linha SAMBA.

A conversão de etanol foi determinada utilizando-se a relação:

$$X_{E\text{tan ol}} = \left(\frac{N_A - N_{A0}}{N_{A0}} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

em que N_{A0} é o sinal do espectrômetro quando a válvula estava acionada na posição *by pass*, ou seja, representa a quantidade de etanol na saturação antes da entrada no reator e N_A é o sinal do espectrômetro na saída do reator.

Capítulo III. Produção de aluminas com porosidade hierárquica

III.1 Introdução do Capítulo III

Nesta seção é apresentado um estudo sistemático da preparação de aluminas com estrutura hierárquica de poros composta por macro e mesoporos. O método de síntese utilizado foi a transição sol-gel acompanhada de separação de fases. Diferentes indutores de separação de fases (PEO e PPO) e precursores de alumínio (isopropóxido e cloreto de alumínio) foram estudados. Nesta etapa buscou-se o controle da estrutura porosa das aluminas variando os parâmetros de síntese, bem como a compreensão dos mecanismos envolvidos na formação da porosidade desses materiais.

III.2 Efeito da quantidade de PEO

Aluminas com estrutura hierárquica de poros foram produzidas pela combinação de isopropóxido de alumínio, água, etanol e óxido de polietileno (PEO). O polímero PEO foi utilizado como indutor de separação de fases. Ajustando a quantidade de PEO na solução inicial a separação de fases e a transição sol-gel coincidem permitindo o controle da formação da estrutura hierárquica de poros.

Quando a solução inicial homogênea e de baixa viscosidade foi colocada em um tubo selado e aquecida a 40 °C a gelatinização e a separação de fases ocorreram de maneira espontânea. A transição sol-gel foi acompanhada do aumento do pH (Figura 23), sendo observado a formação do gel após 10 min de aquecimento a 40 °C. A gelatinização ocorre a pH ~9,2 para as amostras com e sem PEO. Para esse sistema a adição de PEO parece não interferir na cinética de gelatinização.

Na transição sol-gel sem adição de catalisadores é esperado que a hidrólise e a condensação ocorram por adição nucleofílica.²³ O aumento do pH durante a condensação pode ser explicado pela formação de grupos hidroxilas provenientes do ataque nucleofílico a espécies de alumínio (Equação 14). Reação semelhante é a base do mecanismo mais aceito para as reações de condensação de silicatos em meio aquoso proposto por Iller⁸² envolve o ataque nucleofílico do grupo silanol desprotonado em uma espécie de silicato neutro.

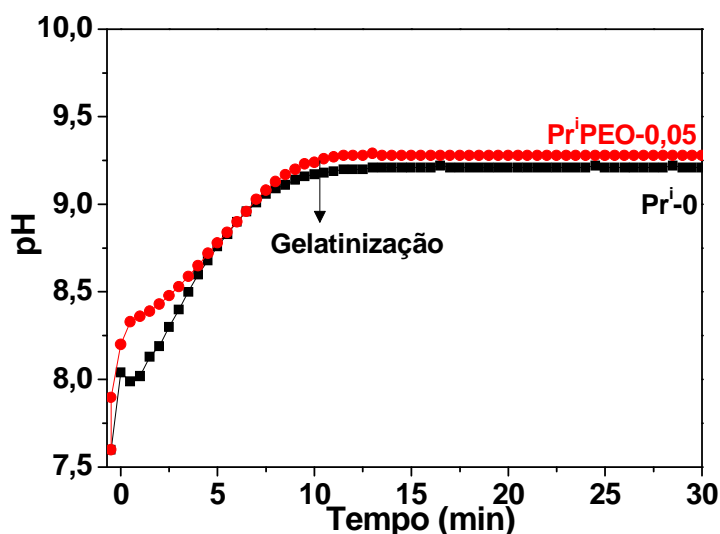
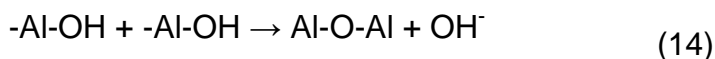


Figura 23. Evolução temporal do pH durante a transição sol-gel e a separação de fases para a amostra PrⁱPEO-0,05 e Prⁱ-0.

Estudo recente propõe que na produção de aluminas a partir de sais a separação de fases ocorre entre a fase rica em gel de hidróxido de alumínio e a fase rica em PEO.³⁰ Nakanishi e colaboradores²¹ demonstraram que no caso de sílica derivada de alcóxidos de silício, a força motora da separação de fases na presença de PEO é a interação repulsiva entre a mistura de solvente e o PEO adsorvido nos oligômeros (Si-O-), devido a contribuição entálpica. Porém, em aluminas preparadas a partir de sais Tokudome e colaboradores¹⁹ demonstraram que existe uma fraca interação entre os oligômeros de alumina e o PEO. Neste caso a separação de fases é dominada pela contribuição entrópica ao invés da entálpica. O aumento no grau de polimerização reduz a compatibilidade entre as espécies poliméricas de alumina e as cadeias do PEO distribuídas na fase rica em solvente, levando a separação de fases.³⁶

Na tentativa de esclarecer o papel do PEO na separação de fases para aluminas derivadas de alcóxidos uma parte da amostra PrⁱPEO-0,05 foi removida do processo de gelatinização nos primeiros 10 min induzindo-se a separação de fases macroscópica. O precipitado (fase gel) e o sobrenadante (fase fluida) foram caracterizados por análise térmica para verificar a distribuição preferencial do PEO na fase rica em gel ou solvente. As curvas de termogravimetria para a fase rica em gel, solvente e para o PEO são

apresentadas na Figura 24. Para o PEO é observado apenas um fenômeno de perda de massa, a decomposição do PEO em torno de 200 °C. A fase fluida rica em solvente exibe uma significativa perda de massa ($\approx 93\%$) em torno de 200 °C atribuída a decomposição do PEO. A fase rica em gel exibe duas perdas de massa, uma perda antes de 100 °C atribuída a evaporação do solvente e também uma perda de massa de aproximadamente 20 % em torno de 200 °C indicando que uma pequena parte do PEO também está presente nesta fase. Este resultado indica que o PEO está preferencialmente distribuído na fase rica em solvente, então é esperado uma fraca interação entre o PEO e as espécies oligoméricas de alumina. O papel do PEO nesse sistema também foi investigado por FTIR em diferentes estágios da síntese da alumina (Figura 25).

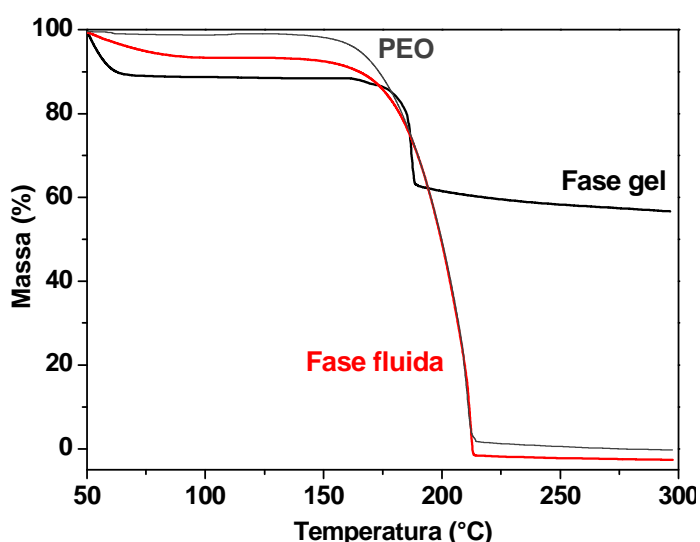


Figura 24. Análise termogravimétrica da fase rica em gel, fase fluida e do PEO.

A espectroscopia na região do infravermelho permitiu avaliar a evolução das espécies químicas durante os diferentes estágios da síntese das aluminas porosas. Foram analisadas as amostras no início da síntese (isopropóxido de alumínio + solventes), depois da gelatinização, gel seco e após a calcinação para as composições $\text{Pr}^i\text{-O}$ e $\text{Pr}^i\text{PEO-0,05}$ (Figura 25). O alumínio na forma de óxido pode ter diferentes tipos de coordenação com o oxigênio, octaédrico (AlO_6) e tetraédrico (AlO_4). Na fase boemita a coordenação Al-O é puramente octaédrica, enquanto na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre ambas as coordenações octaédrica e tetraédrica.⁸³ A coordenação octaédrica é caracterizada pelo estiramento e

modos de deformação angular na região de 500-750 cm^{-1} e 330-450 cm^{-1} , respectivamente. A coordenação tetraédrica apresenta modos de estiramento na região de 750-850 cm^{-1} .⁸³

Na etapa inicial da síntese as amostras líquidas apresentam bandas largas em torno de 470 cm^{-1} atribuída à deformação angular das unidades de AlO_6 e as bandas em 610 e 735 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do AlO_6 . A hidrólise e a condensação ocorrem de maneira espontânea, com o passar do tempo após a gelatinização observa-se bandas bem definidas correspondentes aos grupos AlO_6 . Após a secagem o aumento da intensidade das bandas em 470, 610 e 735 cm^{-1} era esperado devido a formação da fase boemita. As bandas em 1070 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} também são características da fase boemita atribuídas as vibrações dos grupos Al-O-H e Al-O-Al.^{3, 83} A amostra Pr^{I} PEO-0,05 apresenta bandas intensas entre 800 e 1500 cm^{-1} relativas a H-C-H, O-H e C-O-C do PEO. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada após o tratamento térmico a 600 °C possui ambos os grupos AlO_4 e AlO_6 , o ombro a 880 cm^{-1} é atribuído ao estiramento dos grupos AlO_4 . A sobreposição das bandas dos grupos AlO_4 e AlO_6 torna difícil a diferenciação relativas a cada modo vibracional. Não observamos a presença de bandas relacionadas a adsorção do PEO nos oligômeros de alumínio, indicando que neste sistema o PEO não interage fortemente com as espécies de alumina durante a síntese.

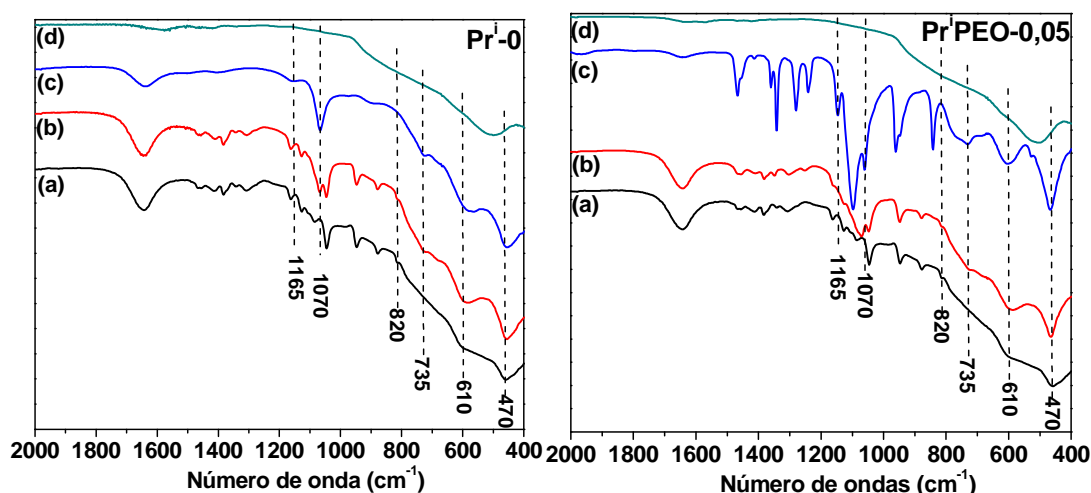


Figura 25. Espectros FTIR para as amostras sem (esquerda) e com PEO (direita) em diferentes etapas da síntese: (a) começo (isopropóxido de alumínio + solventes), (b) após a gelatinização, (c) gel seco (Pr^{I} PEO-0.05) e (d) após calcinação a 600 °C.

O crescimento das espécies de alumínio durante a gelatinização e a separação de fases foi estudado *in situ* por SAXS (realizadas na linha de luz SAXS1) (Figura 26). Os resultados obtidos por infravermelho indicam que o principal constituinte do começo da reação até a secagem são os grupos octaédricos AlO_6 . As curvas de SAXS são caracterizadas por uma tendência linear na região de altos valores de q que satisfaz a lei de Porod:

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \quad (15)$$

Para sistemas bifásicos com interface lisa e bem definida de dimensionalidade D , o expoente é dado por:

$$\alpha = 2d - D \quad (16)$$

onde d é a dimensionalidade do objeto espalhador ou seja 3 para partículas globulares ($\alpha = 4$), 2 para plaquetas ($\alpha = 2$), e 1 para hastes e fibras ($\alpha = 1$). Para sistemas tridimensionais com estrutura fractal o expoente α é igual a dimensionalidade fractal ($\alpha = D_f$) e pode assumir qualquer valor entre 1 e 3.⁸⁴

Os valores experimentais do expoente de Porod para as amostras $\text{Pr}^i\text{-0}$ e $\text{Pr}^i\text{PEO-0,05}$ é 3. O expoente de Porod de $\alpha=3$ corresponde a dimensionalidade fractal de estruturas colapsadas de cadeias polimérica em um mau solvente.⁸⁵ Esse valor do expoente de Porod na região de grandes valores de q é constante durante o processo de gelatinização indicando que a afinidade das partículas de alumina com o meio (solvente) permanece constante durante a transição sol-gel. As curvas de SAXS podem ser descritas por um segundo regime linear na região de pequenos valores de q , cuja inclinação observada após uma hora de monitoramento tem um valor próximo ao esperado para cadeias poliméricas em um bom solvente ($\alpha = 1,66$).⁸⁶ A interseção entre esses dois regimes lineares permite estimar o tamanho médio das estruturas colapsadas ($R_1=1/q$). A presença de PEO no sistema parece não influenciar o tamanho dessas estruturas. No final da reação $R_1=1,1$ e $R_1=1,2$ para as amostras $\text{Pr}^i\text{-0}$ e $\text{Pr}^i\text{PEO-0,05}$ respectivamente. Os resultados de SAXS indicam que do ponto de vista nanoscópico o PEO não influencia a

estruturação bifásica caracterizada por regiões colapsadas (agregadas) e não colapsadas (dispersas).

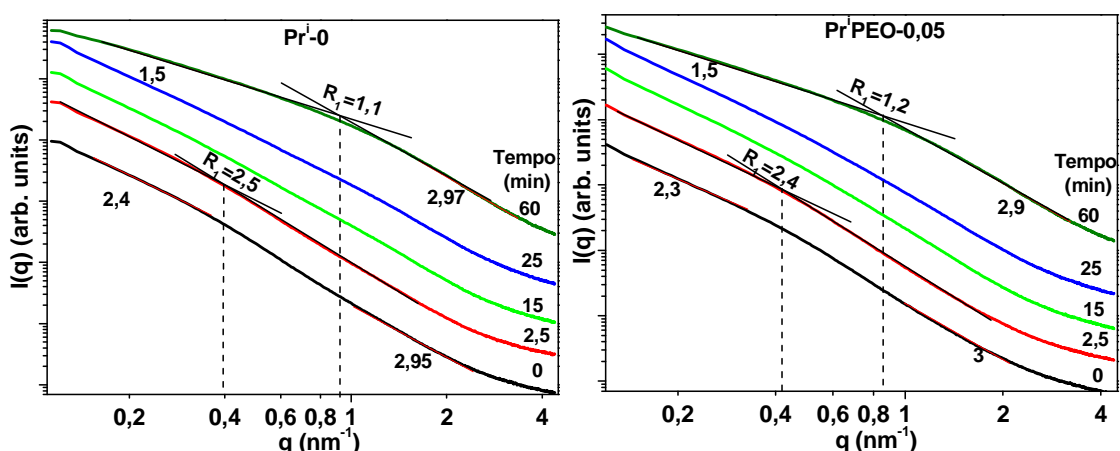


Figura 26. Evolução temporal dos padrões de SAXS durante a gelatinização das amostras Prⁱ-0 e PrⁱPEO-0,05 a 40 °C.

Os padrões de DRX das amostras de alumina secas e calcinadas são apresentados na Figura 27. A amostra Prⁱ-0 seca apresenta picos largos e de baixa intensidade atribuídos a pseudoboemita (AlOOH) (JCPDS card 21-1307). Com o aumento da quantidade de PEO a partir da razão molar de 0,01 observam-se picos atribuídos a fase cristalina do PEO (amostra PrⁱPEO-0,01). Esses picos se tornam mais intensos a medida que a concentração de PEO aumenta. Depois do tratamento térmico a 600 °C a pseudoboemita se transforma em γ -Al₂O₃ e todas as amostras calcinadas apresentam picos característicos desta fase (JCPDS card 00-029-0063). Os padrões de DRX das γ -Al₂O₃ apresentam picos largos indicando pequenos tamanhos de cristalito e/ou material não bem cristalizado. As amostras com PEO apresentam tamanho de cristalito ligeiramente maior do que a amostra sem PEO (Prⁱ-0) (Tabela 2).

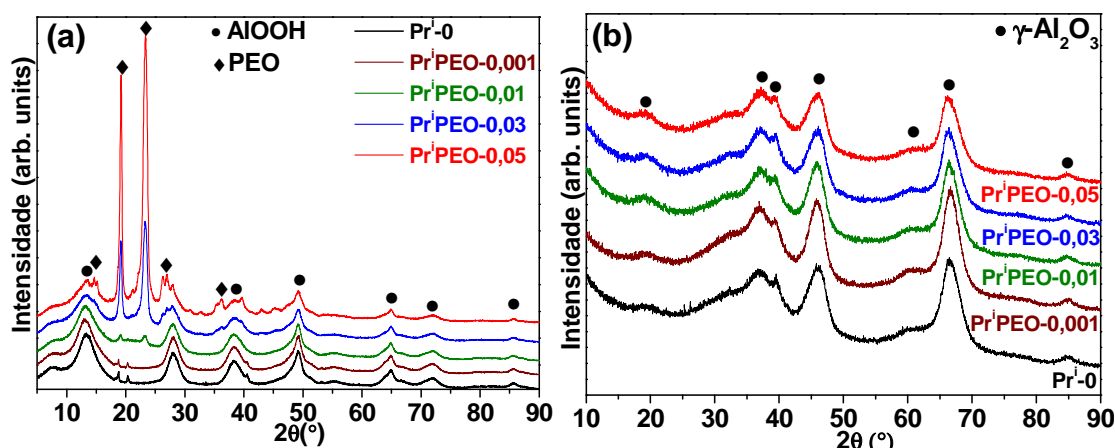


Figura 27. Difratogramas de raios X (a) das aluminas secas a 50 °C e (b) após a calcinação a 600 °C.

Tabela 2. Tamanho de cristalito estimado a partir da equação de Scherrer.

Amostras	Tamanho médio de cristalito (nm)
	Secas (49 °)
Pr ⁱ -0	10,9
Pr ⁱ PEO-0,001	11,2
Pr ⁱ PEO-0,01	11,6
Pr ⁱ PEO-0,03	11,3
Pr ⁱ PEO-0,05	11,1

²⁷Al RMN foi utilizado para caracterizar o ambiente químico do Al³⁺ nas diferentes amostras de alumina calcinadas (Figura 28). Para as amostras PrⁱPEO-0,05 e Prⁱ-0 dois sinais centrados em 9 e 67 ppm são observados associados com o íon Al³⁺ na posição octaédrica (Al^{VI}) e tetraédrica (Al^{IV}), respectivamente.⁸⁷ A γ-Al₂O₃ pode ser ordenada ou desordenada com respeito ao arranjo dos átomos de alumínio dependendo das condições de produção.⁸⁸

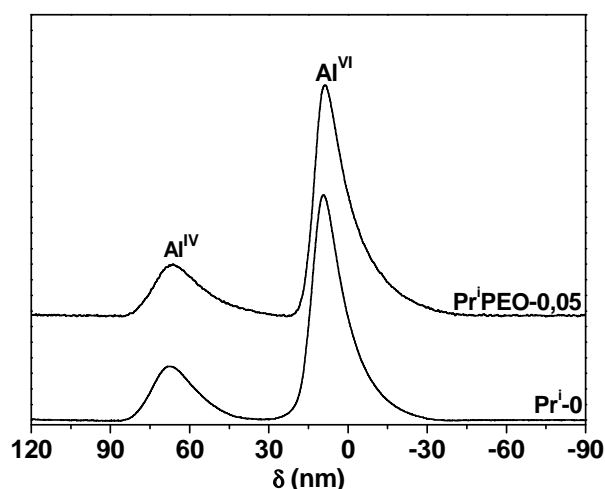


Figura 28. Espectro de ²⁷Al RMN das aluminas Prⁱ-0 e PrⁱPEO-0,05 calcinadas.

Baseado nos resultados obtidos por TG, FTIR, DRX e nos dados da literatura³⁰ um modelo idealizado foi proposto para descrever a formação das aluminas por transição sol-gel acompanhada de separação de fases (Figura 29). No começo a hidrólise e a condensação do isopropóxido de alumínio ocorre acompanhada pelo aumento do pH (Figura 29a e b). O crescimento das espécies de alumínio octaédrico durante a policondensação leva a formação de cadeias poliméricas de alumínio e reduz a compatibilidade entre os oligômeros de alumínio e as cadeias do PEO causada por efeitos estéricos. O PEO é preferencialmente distribuído na fase rica em solvente e a separação de fases é dominada pela contribuição entrópica. A separação de fases ocorre entre a fase rica em gel formada pelas espécies poliméricas de alumínio e a fase rica em solvente em que o PEO está distribuído. (Figura 29c). Após a gelatinização a fase rica em solvente é aprisionada na estrutura do gel. Após a secagem e a calcinação o solvente e o PEO são removidos formando aluminas com macro e mesoporos.

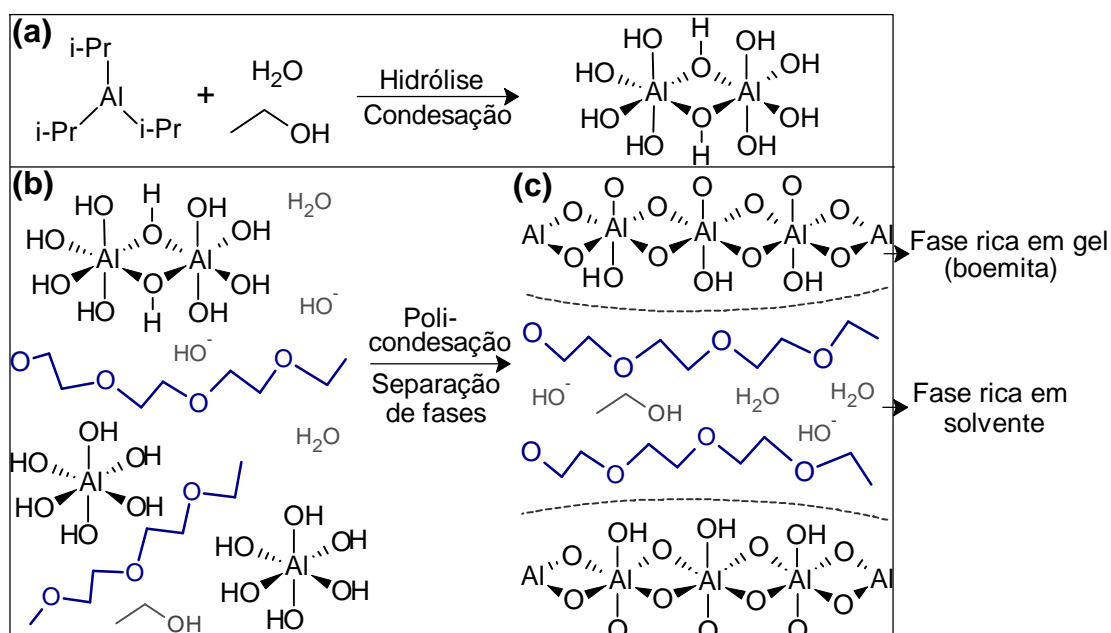


Figura 29. Representação esquemática da produção de aluminas macro e mesoporosas por transição sol-gel acompanhada de separação de fases.

A influência da concentração de PEO na estrutura porosa foi estudada por diferentes técnicas. A microscopia de luz polarizada foi utilizada para observar a morfologia do polímero PEO em solução. Na Figura 30. são apresentadas as imagens das soluções de PEO (em água e etanol) nas

diferentes concentrações utilizadas na síntese das aluminas, onde são observadas diferentes morfologias cristalinas. As esferulitas observadas nas imagens de microscopia de luz polarizada estão de acordo com os resultados de DRX para as amostras secas, onde é possível observar a cristalinidade do PEO. Em baixas concentrações de PEO (PrⁱPEO-0,001) não é observada estrutura cristalina. Com o aumento da concentração são observadas estruturas cristalinas lamelares para a amostra PrⁱPEO-0,01. Em elevadas concentrações de polímero (PrⁱPEO-0,03 e PrⁱPEO-0,05) estruturas cristalinas na forma de esferulitas podem ser observadas.

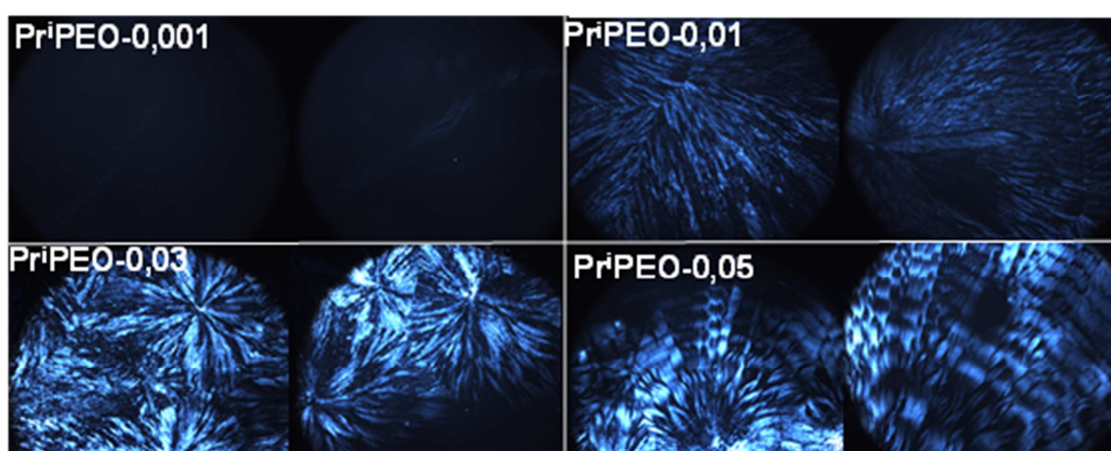


Figura 30. Micrografias óticas de luz polarizada para soluções de PEO com diferentes concentrações.

O efeito da concentração de PEO na distribuição de tamanho de poros (pore size distribution PSD) das aluminas calcinadas é apresentado na Figura 31. As curvas de PSD revelam duas famílias de poros, sendo uma no domínio dos macroporos (i) $> 1\mu\text{m}$ e (ii) outra de 3 a 50 nm no domínio dos mesoporos. Na alumina sem adição de PEO (Prⁱ-0) não é observado macroporos, nota-se apenas uma pequena quantidade de mesoporos. A adição de PEO induz a separação de fases em paralelo com a transição sol-gel. Quando a separação de fases é desacelerada e/ou interrompida pelo aumento da viscosidade causado pela gelatinização, a fase rica em PEO atua como molde dos macroporos. Assim, aluminas com macro e mesoporos são facilmente produzidas com a adição de PEO ao sistema.

O tamanho médio dos macro e mesoporos se torna maior com o aumento da concentração de PEO (Tabela 3). Essas características

evidenciam que o aumento na quantidade de PEO deve aumentar o tempo de gel devido a efeitos de difusão causados pela redução da concentração efetiva dos reagentes. Assim, o início da separação de fases em relação a gelificação é antecipado, permitindo o engrossamento da estrutura bicontinua e a formação de macro e mesoporos maiores após a secagem.¹⁹ Além disso, como esperado, o aumento do teor de PEO aumenta o volume de poros, comprovando o papel do molde na porosidade desempenhado pela fase rica em PEO.³⁶

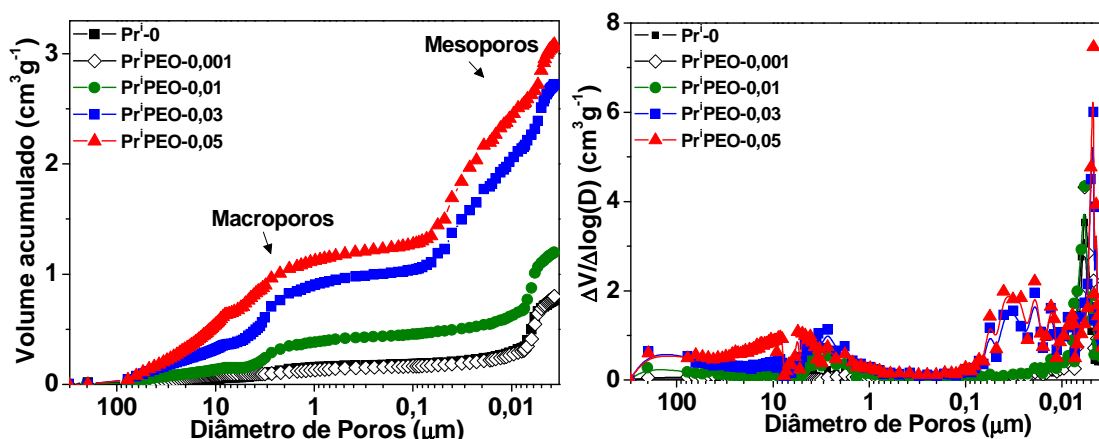


Figura 31. Distribuição volumétrica cumulativa (esquerda) e diferencial (direita) de diâmetro de poros determinada por porosimetria de mercúrio para as aluminas sintetizadas com diferentes quantidades de PEO.

A Figura 32 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de alumina calcinadas, preparadas com diferentes quantidades de PEO. O laço de histerese entre as curvas de adsorção e dessorção e o patamar em elevados valores de pressão relativa são característicos de isotermas do Tipo IV (classificação da IUPAC)⁸⁹ para materiais mesoporosos. O laço de histerese para as amostras Prⁱ-0 e PrⁱPEO-0,001 é característico do formato H2 indicando a existência de poros do tipo “tinteiro”. O laço de histerese para a amostra PrⁱPEO-0,01 sugere uma mistura de formatos, a contribuição do formato H2 e também do formato H1 característicos de poros de paredes paralelas como por exemplo, poros cilíndricos.⁸⁹ Para a amostra PrⁱPEO-0,05 os laços de histerese apresentam uma componente vertical característica de histereses do tipo H1. Este comportamento evidencia que o aumento na quantidade de PEO induz a mudanças significativas nas características texturais das aluminas

caracterizada pela mudança de formato de poros do tipo “tinteiro” para “cilindros”. Os poros do tipo “tinteiro” são um modelo idealizado formados por partículas globulares compactadas, enquanto os poros de forma cilíndrica implicam na existência de canais contínuos.

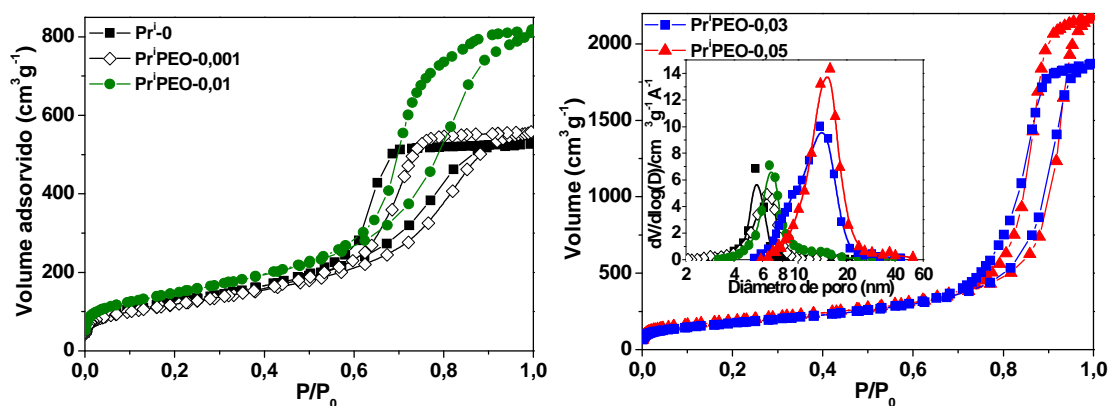


Figura 32. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as alumina produzidas com diferentes quantidades de PEO. Inserção: distribuição de tamanho de mesoporos calculados a partir das isothermas de dessorção de N₂.

A área superficial específica, o volume de poros e o tamanho médio de macro e mesoporos para as amostras de alumina calcinadas são apresentados na Tabela III.2.2. Pode se notar que o tamanho médio dos mesoporos estimado a partir do máximo da curva diferencial de PSD, aumenta de 5 para 14,7 nm, quando o teor de PEO cresce de 0 para 0,05. Além disso, a adição do indutor de separação de fases, PEO, durante a transição sol-gel provoca o aumento da área superficial específica e do volume total dos poros, devido ao aumento na tendência de dispersão da fase gel.

O efeito da dispersão da fase gel em regiões localizadas do microgel impede a gelatinização em sistemas com adição de PEO maior que fração molar de 0,05 (amostra PrⁱPEO-0,05). Neste limite de composição a estrutura hierárquica da alumina porosa apresenta maior área superficial específica 675 m²g⁻¹ e o maior volume total de poros 4.5 cm³g⁻¹ (Tabela III.2.2). De acordo com a nossa revisão bibliográfica até o momento, estes valores correspondem a maior área de superfície já registradas na literatura para γ -Al₂O₃ macro/mesoporosas produzidas por rotas “soft chemistry”. Por exemplo, Tokudome e colaboradores ¹⁹ prepararam aluminas macro/mesoporosas com área superficial específica de 362 m²g⁻¹ após calcinação a 500 °C. Baumann e

colaboradores⁹⁰ utilizando um método de síntese parecido obtiveram aluminas macro/mesoporas com área superficial específica de 431 m²g⁻¹. As elevadas áreas superficiais específica das aluminas obtidas neste trabalho podem ser atribuídas ao grande volume de mesoporos e a estrutura fina do esqueleto cerâmico.

Tabela 3. Propriedades texturais das amostras de alumina com estrutura hierárquica de poros.

Al ₂ O ₃	V _{meso} ^a (cm ³ g ⁻¹)	D _{meso} ^a (nm)	V _{macro} ^b (cm ³ g ⁻¹)	D _{macro} ^b (μm)	V _{total} ^{a,b} (cm ³ g ⁻¹)	A _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)
Pr ⁱ -0	0,8	5,5	0,1	-	0,9	435
Pr ⁱ PEO-0,001	0,8	6,5	0,2	2,6	1,0	427
Pr ⁱ PEO-0,01	1,2	6,8	0,4	2,8	1,6	532
Pr ⁱ PEO-0,03	2,9	13,9	1,0	3,0	3,9	629
Pr ⁱ PEO-0,05	3,3	15,1	1,2	3,2	4,5	675

^aDeterminado por isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio ^b porosimetria de mercúrio.

O volume total de poros está relacionado com o volume de poros produzidos pelo solvente (volume de poros da amostra de referência sem polímero, Prⁱ-0) e o volume de PEO adicionado durante a síntese. A Tabela 4 apresenta o volume total de poros real determinado por porosimetria de mercúrio e adsorção/dessorção de N₂ e o volume total de poros teórico calculado pelo volume de PEO adicionado. Para as amostras PrⁱPEO-0,001 e PrⁱPEO-0,01 o volume total de poros real e o teórico são muito próximos indicando que a porosidade é diretamente relacionada ao volume de PEO adicionado na síntese. Porém é interessante notar que para as amostras PrⁱPEO-0,03 e PrⁱPEO-0,05 esse cálculo não é válido, essas amostras apresentam volume total de poros maior do que o volume de PEO adicionado.

As caracterizações das soluções de PEO por microscopia de luz polarizada e das amostras secas por DRX mostraram que na concentração de PEO-0,001 o polímero não é cristalino. As cadeias estão alongadas e não influenciam significativamente a porosidade (Figura 33). Com o aumento da concentração (PEO-0,01) são formadas lamelas de polímero e o volume total de poros continua sendo equivalente ao volume de PEO adicionado na solução. Na amostra PrⁱPEO-0,03 o polímero apresenta cristalinidade e forma esferulitas há um grande aumento no volume de poros. Na amostra PrⁱPEO-

0,05 as esferulitas são maiores e consequentemente o volume total de poros também aumenta. Esses resultados indicam que em soluções com elevada concentração de polímero o PEO se organiza em estruturas do tipo esferulitas, esse arranjo conformacional ocupa um grande volume. Quando o PEO está na forma alongada ou lamelar o volume ocupado pelo polímero é praticamente o volume dos átomos que compõe a cadeia. Porém quando o PEO se arranja na forma de esferulitas ocupa um grande volume devido ao polímero e aos espaços livres presentes no interior da estrutura (Figura 33) levando a um grande volume de poros no material final.

Tabela 4. Volume total de poros das aluminas e volume total de poros teórico calculado com base no volume de PEO adicionado ao sistema.

Al_2O_3	$V_{\text{total}}^{a,b}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{PEO} (cm^3)	$V_{\text{total}}^{\text{teórico}}$ $V_{\text{total}(\text{Pr}-0)} + V_{\text{PEO}}$
Pr ⁱ -0	0,9	-	-
Pr ⁱ PEO-0,001	1,0	0,06	0,96
Pr ⁱ PEO-0,01	1,6	0,65	1,55
Pr ⁱ PEO-0,03	3,9	1,78	2,68
Pr ⁱ PEO-0,05	4,5	2,69	3,59

^aDeterminado por isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio ^b porosimetria de mercúrio

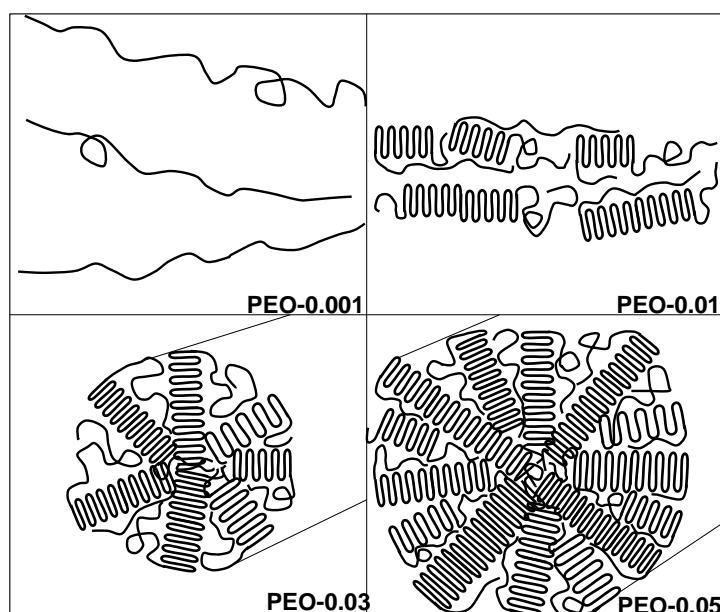


Figura 33. Representação esquemática do arranjo do PEO que muda de cadeias alongadas a esferulitas de acordo com o aumento da concentração.

As micrografias apresentadas na Figura 34 mostram o efeito do aumento da adição de PEO na topografia das amostras de aluminas calcinadas. Em acordo com os resultados da PSD (Figura 31 e Tabela 3) não são observados macroporos na amostra Prⁱ-0 preparada sem adição de PEO, apenas pequenos poros isolados de alguns nanômetros são evidenciados nas imagens de maior ampliação (imagem a direita). A adição de PEO no sistema causa mudanças significativas na estrutura porosa, que se deve essencialmente à formação de macroporos que coexistem com os mesoporos nas amostras PrⁱPEO-0,01 e PrⁱPEO-0,05. De fato, a imagem das paredes dos macroporos revela a presença de uma textura porosa, consistente com a existência de um subnível hierárquico formado pelos mesoporos. Os mesoporos são formados pelas cavidades do esqueleto da Al₂O₃ como pode ser visto na imagem de MEV com maior ampliação na Figura 34.

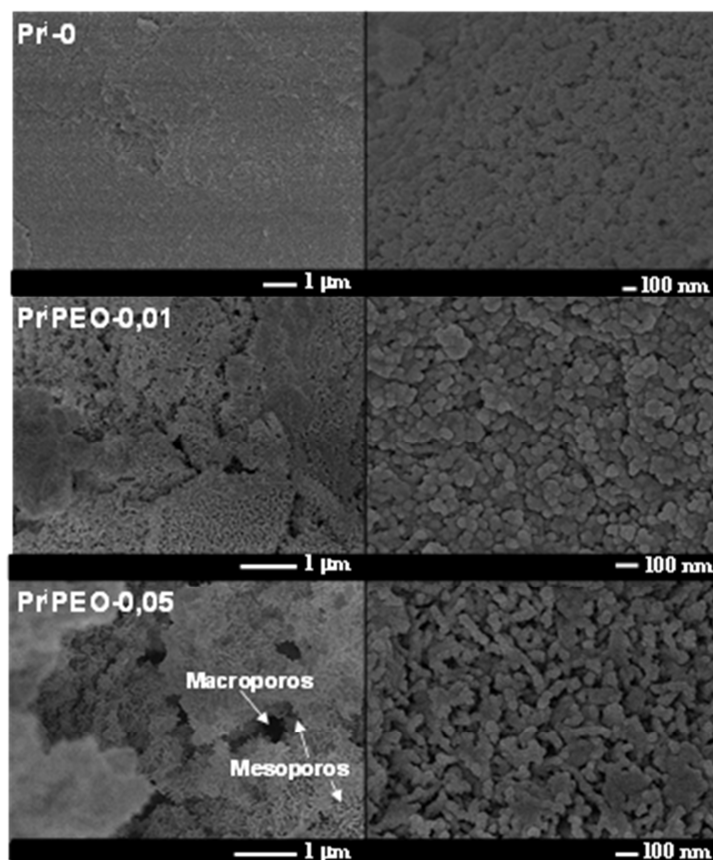


Figura 34. Micrografias de MEV das amostras de alumina preparadas com diferentes quantidades de PEO.

III.3 Efeito da quantidade de PPO

O indutor de separação de fases tem influência na porosidade do material final, no diâmetro médio e no volume de poros. Para analisar a influência deste parâmetro na estrutura da alumina foi realizado um estudo utilizando o óxido de polipropileno (PPO) como indutor de separação de fases.

De maneira análoga ao observado com o PEO, no sistema com PPO a solução inicial era homogênea e de baixa viscosidade. A transição sol-gel ocorreu a 40 °C acompanhada do aumento do pH. Na amostra sem PPO ($\text{Pr}^{\text{i}}\text{-0}$) o gel foi formado rapidamente em torno de 10 min a pH ~9,2 (Figura 35). Já com a adição de PPO ao sistema a gelatinização foi mais lenta, ocorrendo após 25 min.

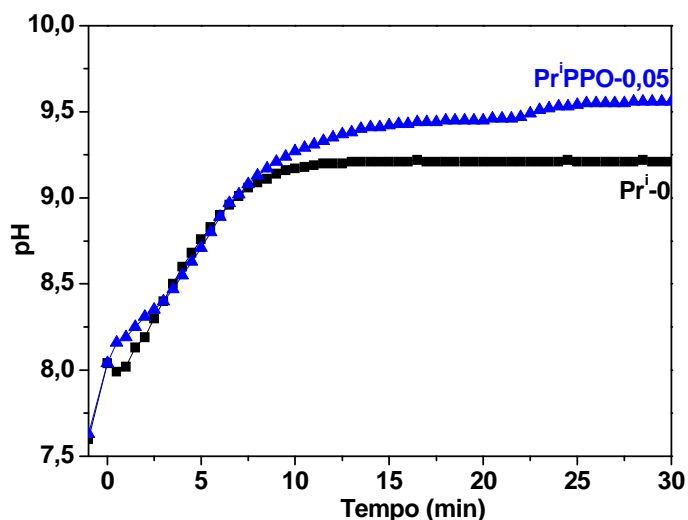


Figura 35. Evolução temporal do pH durante a transição sol-gel e a separação de fases para a amostra $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PPO-0,05}$ e $\text{Pr}^{\text{i}}\text{-0}$.

Os espectros de FTIR para as aluminas $\text{Pr}^{\text{i}}\text{-0}$ e $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PPO-0,05}$ são apresentados na Figura 36. As bandas observadas para a amostra $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PPO-0,05}$ nos diferentes estágios da síntese são similares as observadas na amostra $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PEO-0,05}$. No começo da síntese e após a gelatinização as amostras são compostas por unidades de AlO_6 . Após a secagem é observado o aumento na intensidade das bandas 470 , 610 e 735 cm^{-1} devido a formação da fase boemita. Porém ao contrário da amostra $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PEO-0,05}$, na amostra $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PPO-0,05}$ seca não são observadas as bandas em 1070 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} atribuídas aos grupos Al-O-H e Al-O-Al da boemita.^{3, 83} Este fato pode indicar

uma menor quantidade de grupos hidroxilas nesta amostra ou a sobreposição com bandas referentes ao polímero. Após o tratamento térmico a fase presente é a γ - Al_2O_3 e são observadas as bandas referentes aos grupos AlO_4 e AlO_6 . A ausência de bandas relacionadas a adsorção do polímero nas espécies de alumina indicam que assim como o PEO o PPO não interage fortemente com as espécies de alumina durante a síntese.

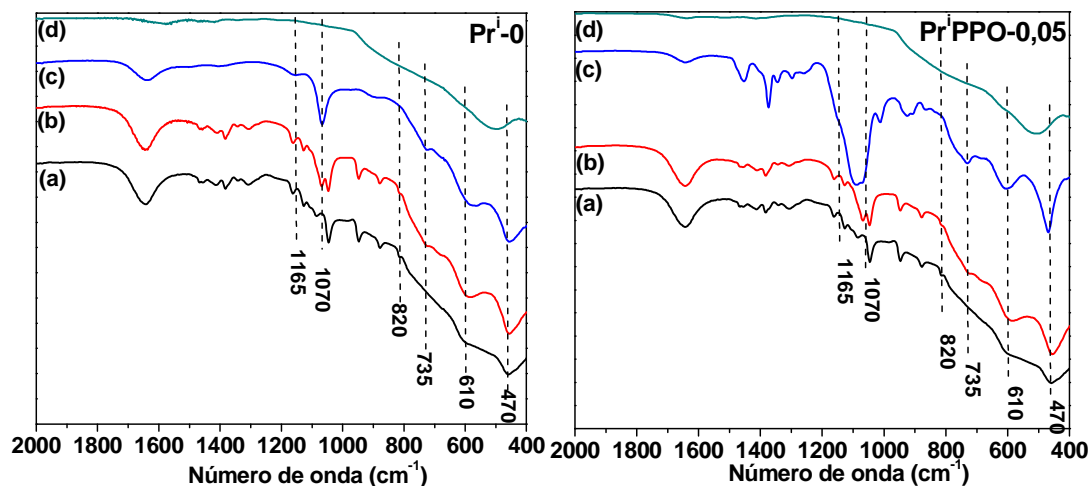


Figura 36. Espectros FTIR para as amostras em diferentes estágios da síntese: (a) inicial (isopropóxido de alumínio + solventes), (b) após a gelatinização, (c) gel seco ($\text{Pr}^i\text{PPO-0,05}$) e (d) após calcinação a 600 °C.

O crescimento das espécies de alumínio durante a gelatinização e a separação de fases foi estudado *in situ* por SAXS (realizadas na linha de luz SAXS1 do LNLS) (Figura 37). As curvas de SAXS são caracterizadas por uma tendência linear na região de altos valores de q que satisfaz a lei de Porod. Os valores experimentais do expoente de Porod para a amostra $\text{Pr}^i\text{PPO-0,05}$ é o mesmo encontrado para as amostras com PEO. O expoente de Porod de $\alpha=3$ corresponde a dimensionalidade fractal de estruturas colapsadas de cadeias polimérica em um mau solvente.⁸⁵ As curvas de SAXS podem ser descritas por um segundo regime linear na região de pequenos valores de q . A interseção entre esses dois regimes lineares permite estimar o tamanho médio das estruturas colapsadas ($R_1=1/q$). O tamanho das partículas primárias no início da reação é menor do que no sistema com PEO e sem polímero. $R_1=1,8$, $R_1=2,4$, $R_1=2,5$ para as amostras $\text{Pr}^i\text{PPO-0,05}$, $\text{Pr}^i\text{PEO-0,05}$ e $\text{Pr}^i\text{-0}$ respectivamente. Após 60 minutos o tamanho das partículas é praticamente o mesmo independente da presença ou natureza do indutor de separação de

fases. Esses resultados indicam que a presença do indutor de separação de fases não influencia a estruturação bifásica caracterizada por regiões colapsadas (agregadas) e não colapsadas (dispersas).

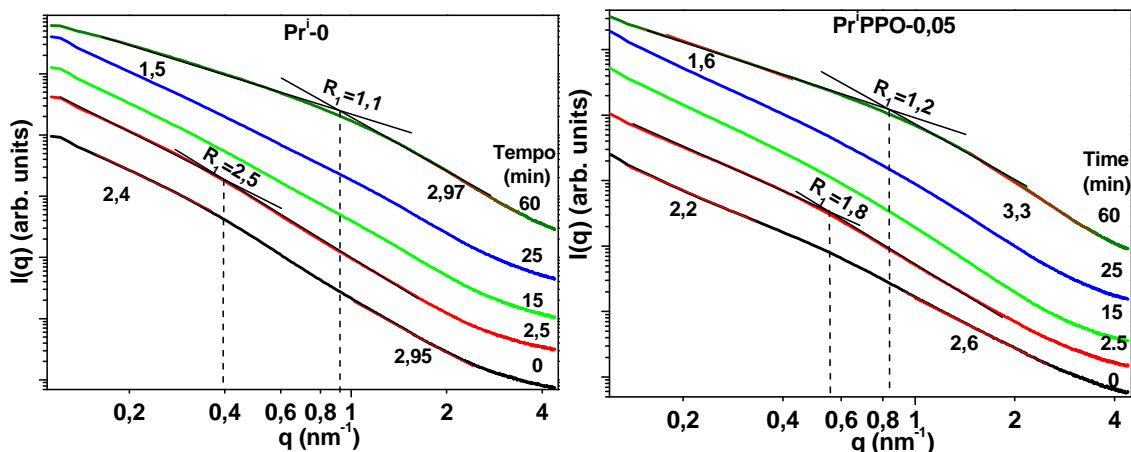


Figura 37. Evolução temporal dos padrões de SAXS durante a gelatinização das amostras Prⁱ-0 e PrⁱPPO-0,05 a 40 °C.

Na Figura 38 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras PrⁱPPO-0,05 seca e calcinada. A amostra seca apresenta picos de difração correspondentes a fase pseudoboemita (AlOOH). O pico em torno de 20° é correspondente ao PPO. Após a calcinação a 600 °C são observados os picos referentes a fase γ -Al₂O₃ de baixa cristalinidade.

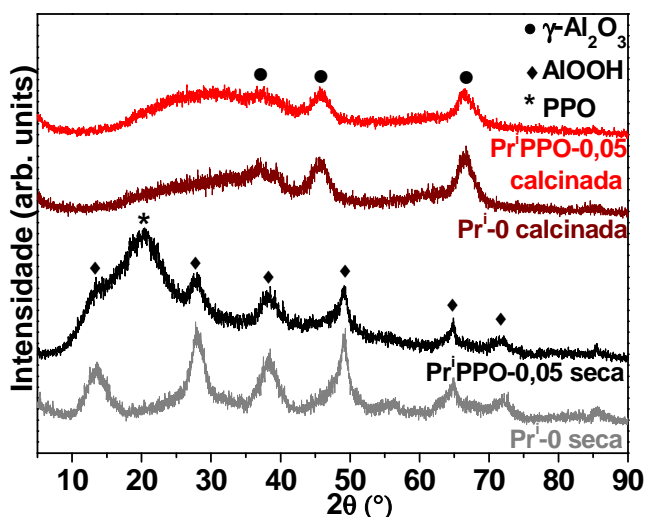


Figura 38. Difratogramas de raios X da amostra PrⁱPEO-0,05 seca a 50 °C e calcinada a 600 °C.

A análise térmica foi utilizada para caracterização das aluminas após a calcinação a 600 °C. As curvas termogravimétricas das aluminas calcinadas a 600 °C são apresentadas na Figura 39. As perdas de massas são principalmente devido a desidratação e desidroxilação da γ -Al₂O₃. A perda de massa abaixo de 115 °C corresponde a dessorção da água fisissorvida. A perda de 115 a 290 °C corresponde a dessorção de água quimissorvida. Em temperaturas mais elevadas são observadas duas regiões de perda de massa correspondentes a desidroxilação.³ A amostra sem polímero (Prⁱ-0) e a amostra com PEO (PrⁱPEO-0,05) apresentam significativa perda de massa em temperaturas superiores a 290 °C, correspondentes a maior quantidade de grupos hidroxilas. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos por FTIR que revelou as bandas referentes aos grupos Al-O-H nas amostras Prⁱ-0 e PrⁱPEO-0,05, enquanto na amostra PrⁱPPO-0,05 essas bandas não são observadas. A repulsão entre a cadeia com caráter mais hidrofóbico do PPO e as espécies oligoméricas de alumínio é maior do que no sistema com PEO. Essa repulsão inibe a formação de hidroxilas na interface entre as duas fases (Figura 40). Esses resultados demonstram que alterando a natureza do indutor de separação de fases pode-se controlar o teor de hidroxilas na superfície da alumina.

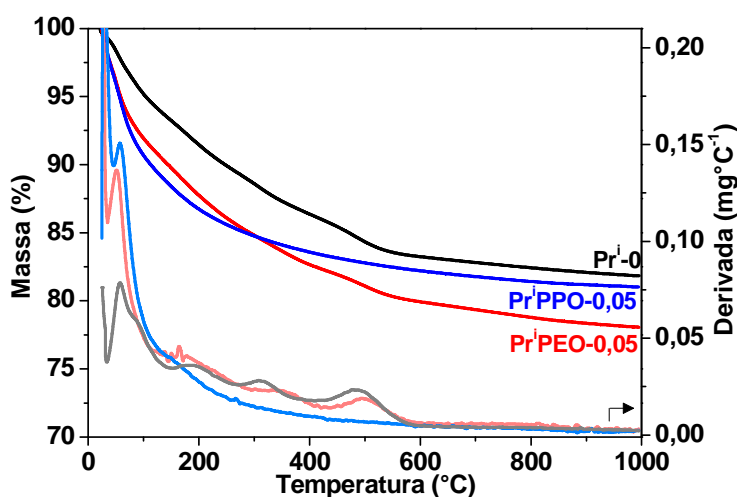


Figura 39. Análise termogravimétrica das amostras de alumina calcinadas a 600 °C.

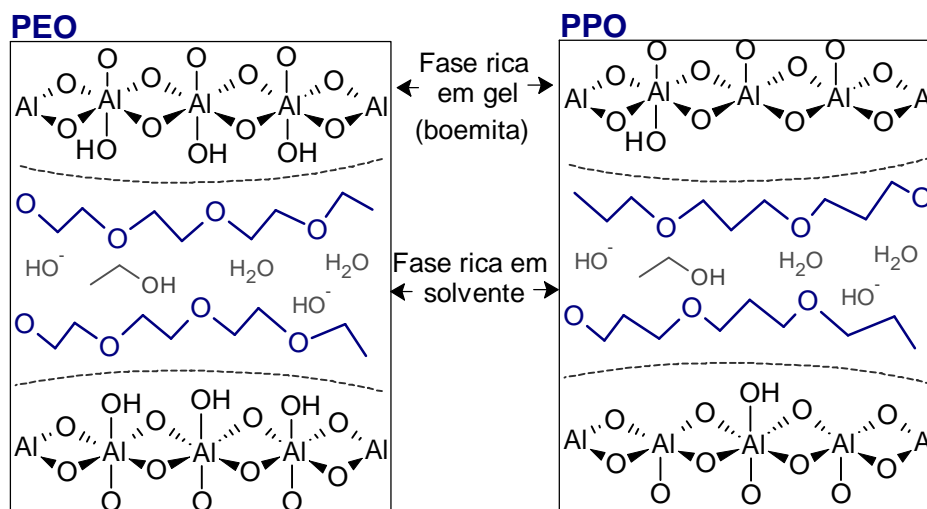


Figura 40. Representação esquemática da produção de alumina macro e mesoporosa utilizando PEO e PPO como indutores de separação de fases.

A influência da concentração de PPO na estrutura porosa foi estudada por diferentes técnicas. O volume e a distribuição de tamanho de poros das aluminas foram avaliados por porosimetria de mercúrio (Figura 41). As amostras sintetizadas sem PPO e com pequena quantidade de PPO (PrPPO-0,01 e 0,05) apresentam duas etapas distintas de intrusão: uma no domínio de macroporos (1) $> 1 \mu\text{m}$ e uma no domínio nanométrico de mesoporos (2) entre 3 e 50 nm. Com o aumento da quantidade de PPO há um grande aumento no volume e no diâmetro dos poros. As amostras com maior quantidade de PPO (PrPPO-0,3 e 0,5) apresentam uma etapa de intrusão de mercúrio entre 0,1 e 1 μm que não é consistente com os resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 (Figura 42). Como essas amostras são muito frágeis e quebradiças (devido a porosidade elevada) durante o aumento de pressão para intrusão de mercúrio pode ter ocorrido a compactação das amostras levando a uma falsa intrusão. Devido a esse fato a caracterização da estrutura mesoporosa foi feita baseada apenas nos resultados de adsorção/dessorção de N_2 .

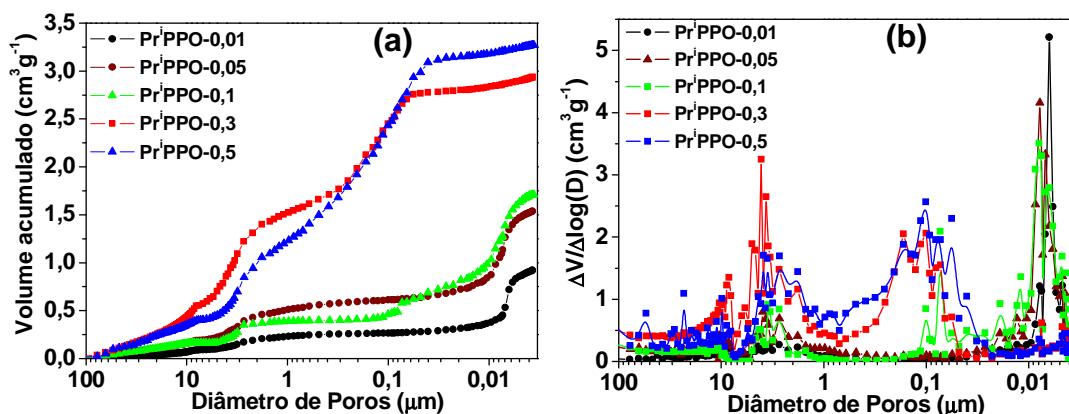


Figura 41. Distribuição volumétrica (a) cumulativa e (b) diferencial de diâmetro de poros das amostras de alumina preparadas com diferentes quantidades de PPO.

Na Figura 42 são apresentados os resultados obtidos por adsorção/dessorção de nitrogênio. As histereses das amostras PrPPO-0,01 tem o formato H2 característico de poros com o formato tipo “tinteiro”.⁶⁶ Com o aumento na quantidade de PPO há uma mudança no formato da histerese, a amostra PrPPO-0,05 tem formato do tipo H1, característico de poros com paredes paralelas. A amostra com maior quantidade de PPO apresenta maior volume e tamanho de poros. O aumento na concentração de PPO no sistema também influencia o formato dos poros, provavelmente a cinética da separação de fases é influenciada pela concentração do indutor de separação de fases e com isso poros com morfologias diferentes foram formados.

As propriedades texturais das aluminas sintetizadas com PPO são apresentadas na Tabela 5. As aluminas apresentam elevada área superficial específica e volume de poros, sendo que aquela com maior quantidade de PPO (PrPPO-0,5) apresenta os maiores valores de área ($649 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Utilizando PPO como indutor de separação de fases a distribuição de tamanho de poros é mais larga quando comparada com as amostras sintetizadas com PEO.

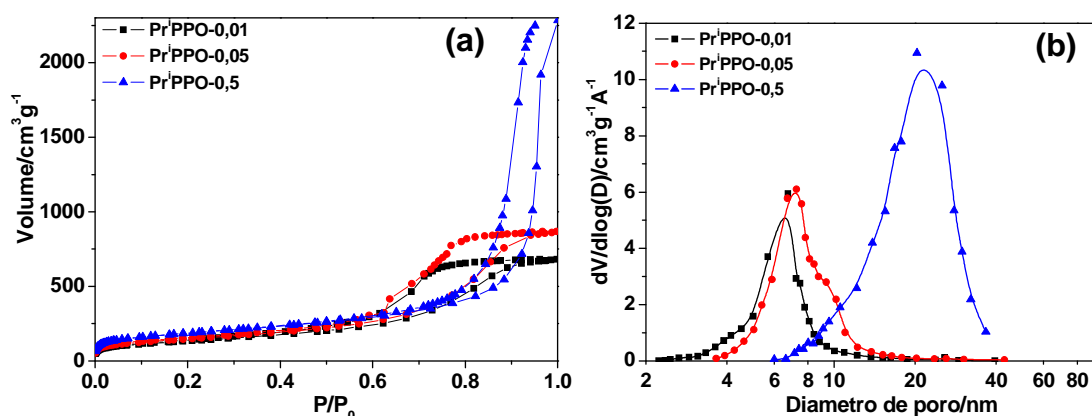


Figura 42. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com diferentes quantidades de PPO.

Tabela 5. Propriedades texturais das aluminas preparadas com diferentes quantidades de PPO.

Amostra	V_{meso}^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{meso}^a (nm)	V_{macro}^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{macro}^b (μm)	V_{total}^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	A_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Pr ⁱ -0	0,8	5,5	0,1	-	0,9	435
Pr ⁱ PPO-0,01	0,6	6,4	0,2	2,6	0,9	466
Pr ⁱ PPO-0,05	1,3	7,8	0,4	3,3	1,5	534
Pr ⁱ PPO-0,5	3,4	21	0,9	2,7	3,3	649

^a Determinado por adsorção/dessorção de N_2 , ^b porosimetria de mercúrio.

Na Figura 43 são apresentadas as micrografias das amostras sem PPO (Prⁱ-0) e com PPO (PrⁱPPO-0,5). Na amostra sem PPO não é possível observar estruturas porosas na escala micrométrica, enquanto nas amostras com PPO são observados poros com dimensões micrométricas e nanométricas. Na micrografia com maior aumento é possível observar que a superfície é texturizada com mesoporos nos interstícios das partículas de alumina.

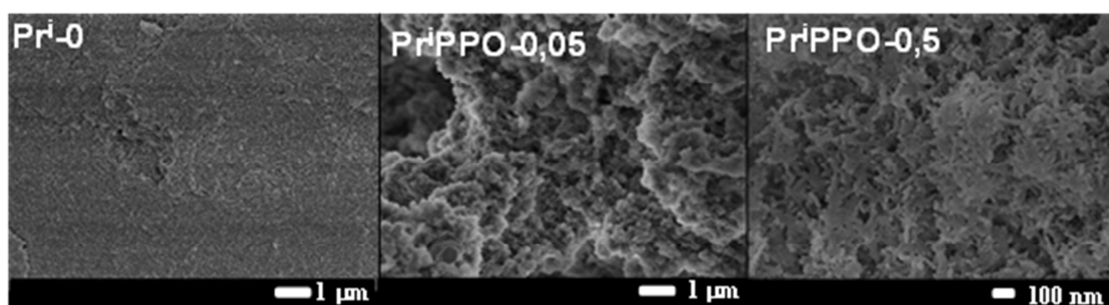
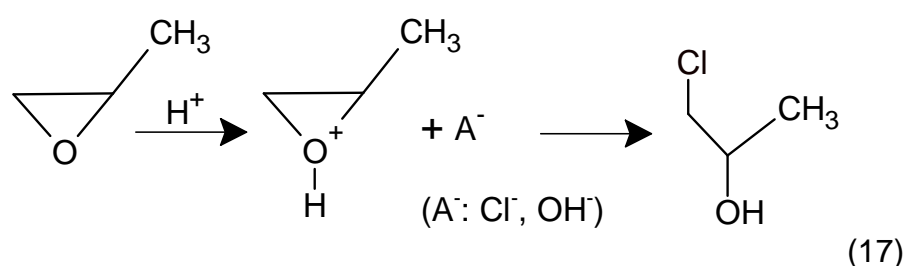


Figura 43. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras preparadas sem e com PPO.

III.4 Precursor – Cloreto de alumínio

A fim de determinar as melhores condições para síntese de aluminas meso/macroporosas diferentes parâmetros de síntese foram investigados. Outro parâmetro analisado foi o precursor de alumínio. Baseado nos trabalhos de Tokudome e colaboradores ^{19, 27} cloreto de alumínio foi utilizado como precursor e PEO como indutor de separação de fases.

As amostras foram sintetizadas empregando epóxido (óxido de propileno (PO)) como iniciador da gelatinização. O PO atua nesse sistema como um receptor de prótons através da protonação do oxigênio do epóxido, seguida da reação de abertura do anel (Reação 17). O controle do pH é um fator muito importante nesta síntese, pois o aumento contínuo e uniforme do pH da solução permite que as reações de hidrólise e condensação ocorram de forma homogênea levando a produção de monolitos. ³⁰



A evolução do pH durante a gelatinização é apresentada na Figura 44a. As soluções recém-preparadas eram homogêneas e transparentes. Sem a adição de PO não foi observada a gelatinização das amostras. A adição de PO ao sistema promove um aumento brusco no valor de pH atingindo o máximo de 2,7 nas amostras com (CIPEO-0,05) e sem PEO (CIPEO-0).

Durante o envelhecimento a 40 °C a gelatinização e a separação de fases ocorreram espontaneamente formando um gel turvo para as amostras com PEO e um gel transparente para a amostra sem PEO. O aumento na concentração do PEO influencia o tempo de gelatinização, como observado por turbidimetria (Figura 44). A amostra com maior concentração de PEO (CIPEO-0,07) apresenta um período de indução antes de gelatinizar.

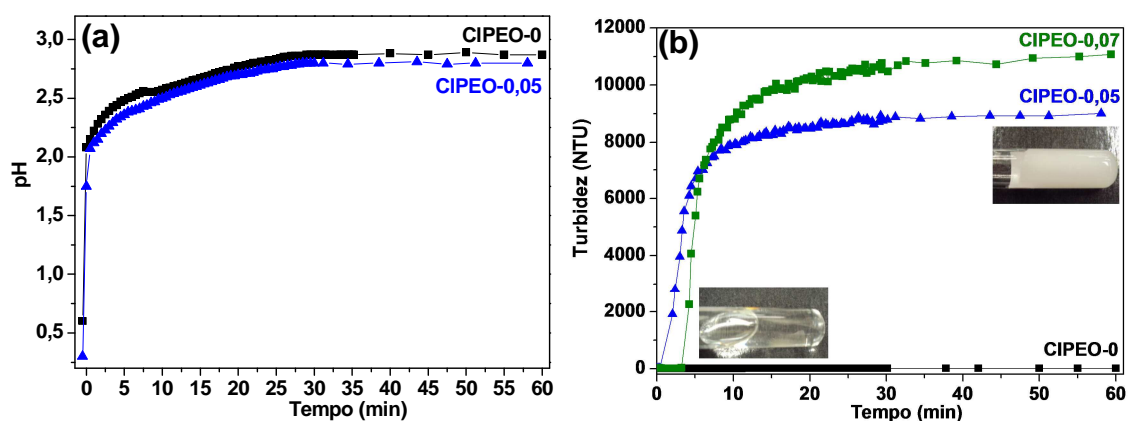


Figura 44. Evolução do (a) pH e (b) turbidez em função do tempo durante a gelatinização a temperatura de 40 °C.

A síntese das aluminas produzidas a partir do cloreto de alumínio foi acompanhada por espectroscopia no infravermelho (Figura 45). A solução de cloreto de alumínio apresenta bandas relativas a água, ao etanol e a bandas largas de pequena intensidade na região de 400 a 620 cm^{-1} relativas as unidades de AlO_6 . Para as amostras gel, seca e calcinada é observada uma grande sobreposição das bandas na região de 400 a 800 cm^{-1} o que torna difícil a diferenciação das vibrações relativas aos grupos AlO_4 e AlO_6 e a identificação das fases de alumina presentes no material.

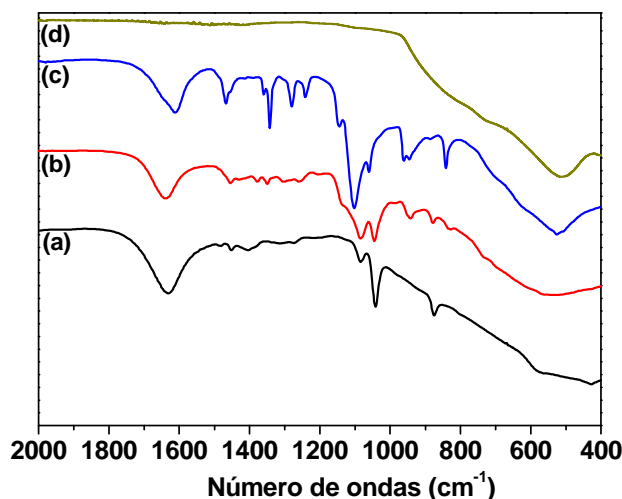


Figura 45. Espectros FTIR para as amostras em diferentes estágios da síntese: (a) início (AlCl_3 + solventes), (b) após a gelatinização, (c) gel seco (CIPEO-0,05) e (d) após calcinação a 600 °C.

Os padrões de DRX do PEO puro, da alumina seca e após a calcinação são apresentados na Figura 46. A amostra CIPEO-0,05 seca apresenta apenas picos correspondente ao PEO. Após a calcinação a 600 °C essa amostra ainda

permanece amorfa e não são observados picos definidos relacionados a qualquer fase de alumina. A fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formada apenas após a calcinação a 800 °C.

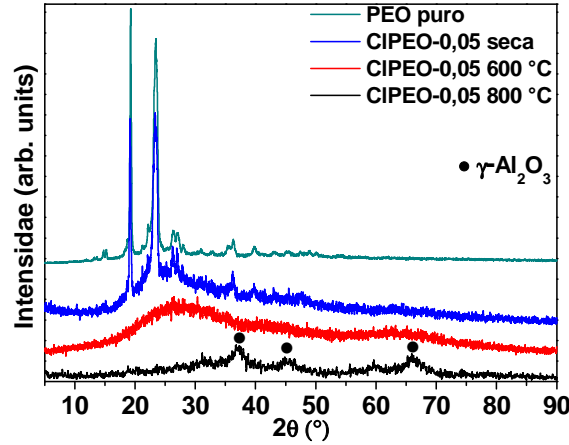


Figura 46. Difrátogramas de raios X do PEO puro e da amostra CIPEO-0,05 seca a 50 °C e após a calcinação a 600 °C e 800 °C.

O processo de formação da estrutura porosa das aluminas foi investigado a partir de medidas *in situ* de SAXS realizadas na linha de luz SWING durante a gelatinização do sistema. A Figura 47 mostra a evolução temporal dos perfis de SAXS para as amostras CIPEO-0 e CIPEO-0,05. As curvas em gráfico log-log apresentam um regime linear na região de grandes valores de q , caracterizando o decaimento em lei de potencia ($I = kq^{-\alpha}$) previsto pela lei de Porod. Além disso, um patamar seguido de um decaimento Gaussiano é observado em baixos valores de q , o que é compatível com o comportamento previsto pela lei de Guinier⁸⁵ para o espalhamento por sistemas diluídos de partículas:

$$I(q) = I_o \exp \frac{-R_g^2 q^2}{3} \quad (18)$$

Sendo R_g o raio de giro dos objetos espalhadores e I_o é o $\lim_{q \rightarrow 0} I(q)$, dado por:

$$I_o = N (\rho_p - \rho_s)^2 V^2 \quad (19)$$

onde N é o numero de espalhadores (partículas) por unidade de volume, ρ_p e ρ_s são as densidades eletrônicas das partículas e da fase continua respectivamente e V é o volume médio da partícula.⁸⁶

A verificação experimental da lei de Guinier indica que o sistema segue um modelo bifásico de partículas diluídas dispersas em um meio contínuo homogêneo. Neste caso o aumento da intensidade associada ao patamar (I_0) e o deslocamento do patamar para valores menores de q com o tempo de reação é indicativo do crescimento tanto de R_g quanto de N .

Nos estágios iniciais da reação pode-se observar uma diferença significativa entre as amostras preparadas sem e com o PEO. Na amostra CIPEO-0,05 a intensidade referente ao patamar aumenta de forma mais acentuada antes da gelatinização. Este fenômeno é acompanhado por um progressivo aumento do regime de lei de potencia, que no final do monitoramento da amostra CIPEO-0,05 se estende por quase uma década em q . Esse comportamento, assim com o valor do expoente ($\alpha = 1,5$) indicam a formação de estruturas lineares com algumas ramificações (conexões). Neste caso R_g representa o tamanho desses domínios fractais de baixa dimensionalidade dispersos na fase contínua. Alguns autores atribuem esse fenômeno a ocorrência de separação de fases do tipo decomposição espinodal.³⁰

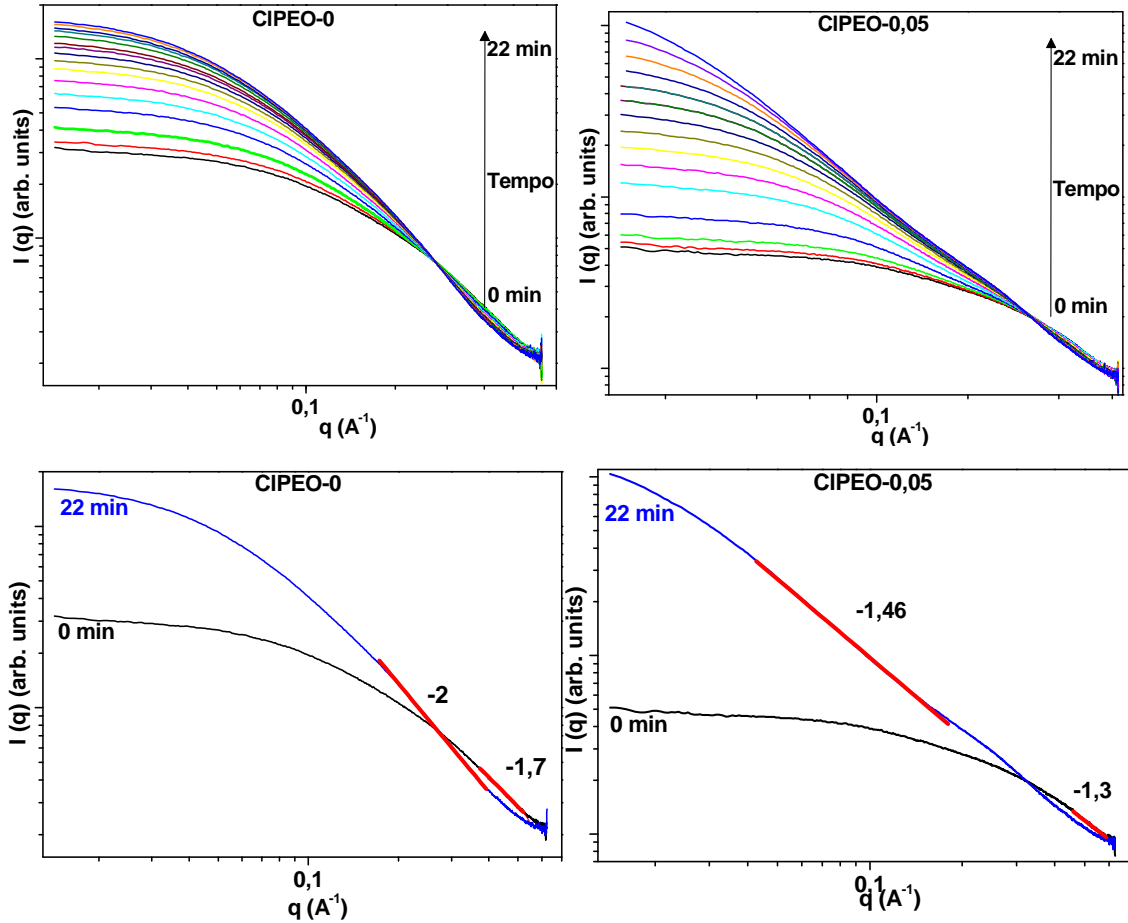


Figura 47. Evolução temporal do perfil de SAXS para as aluminas CIPEO-0 e CIPEO,05.

Assumindo que o crescimento das estruturas fractais ocorre sem mudança do contraste de densidade eletrônica ($\rho_p - \rho_s = \text{constante}$) o termo pré-exponencial da lei de Guinier ($I_0(t)$) torna-se função da evolução temporal do raio de giro ($R_g(t)$) dos objetos fractais em crescimento.⁹¹ Sendo $I_0(t)$ proporcional a massa dos espalhadores a seguinte relação é válida:

$$I_0(t) \propto R_g(t)^{D_f} \quad (20)$$

Além disso, a cinética de crescimento no estágio avançado de separação de fase é muitas vezes descrita por leis de potências:

$$R_g(t) \propto t^b \quad (21)$$

$$I_0(t) \propto t^a \quad (22)$$

$$\text{Com } a = D_f b \quad (23)$$

Nas Figuras 48a e 48b são apresentadas a evolução temporal do raio de giro e de I_0 para as amostras CIPEO-0 e CIPEO-0,05, respectivamente. Para a amostra sem PEO (CIPEO-0) as evoluções temporais de $R_g(t)$ e $I_0(t)$ são descritas por uma única lei de potência ($R_g \propto t^b$, $I_0 \propto t^a$) com expoentes $a = 0,23$ e $b = 0,66$. Conforme mostra o comportamento linear do gráfico log-log de $I_0(t)$ em função de $R_g(t)$ (Figura 49a) a razão $a/b = 2.9$ permanece constante durante todo o período de tempo estudado. O valor de a/b muito próximo de 3 indica o crescimento de partículas densas (não fractais) tridimensionais.

No caso da amostra CIPEO-0,05 o valor de R_g corresponde ao raio dos agregados fractais cuja dimensionalidade é dada pela inclinação da reta dos perfis de SAXS apresentados nas Figura 48b. Neste caso tanto a evolução temporal de $R_g(t)$ quanto de $I_0(t)$ são descritas por duas leis de potência. Na etapa inicial tem-se $a = 0,7$ e $b = 0,32$ e após 5 min observa-se $a = 1,74$ e $b = 0,79$. É interessante notar que esses dois períodos são descritos por uma razão constante a/b conforme mostra o comportamento linear do gráfico log-log de $I_0(t)$ em função de $R_g(t)$ (Figura 49b). O valor $a/b = 2,2$ é uma prova independente do crescimento de agregados fractais. Contudo este valor é superior ao expoente da região a de Porod observado na Figura 47b, indicando que o aumento no valor de I_0 não se deve somente a agregação, devendo também ter uma contribuição do aumento da quantidade relativa da fase dispersa. Após cerca de 16 min não há mudança significativa nos valores de $R_g(t)$ e $I_0(t)$, após esse tempo também não são observadas mudanças significativas da evolução pH (Figura 44a) e da turbidez (Figura 44b), indicando que as principais evoluções nesse sistema ocorrem nos primeiros 15 min da transição sol-gel e da separação de fases.

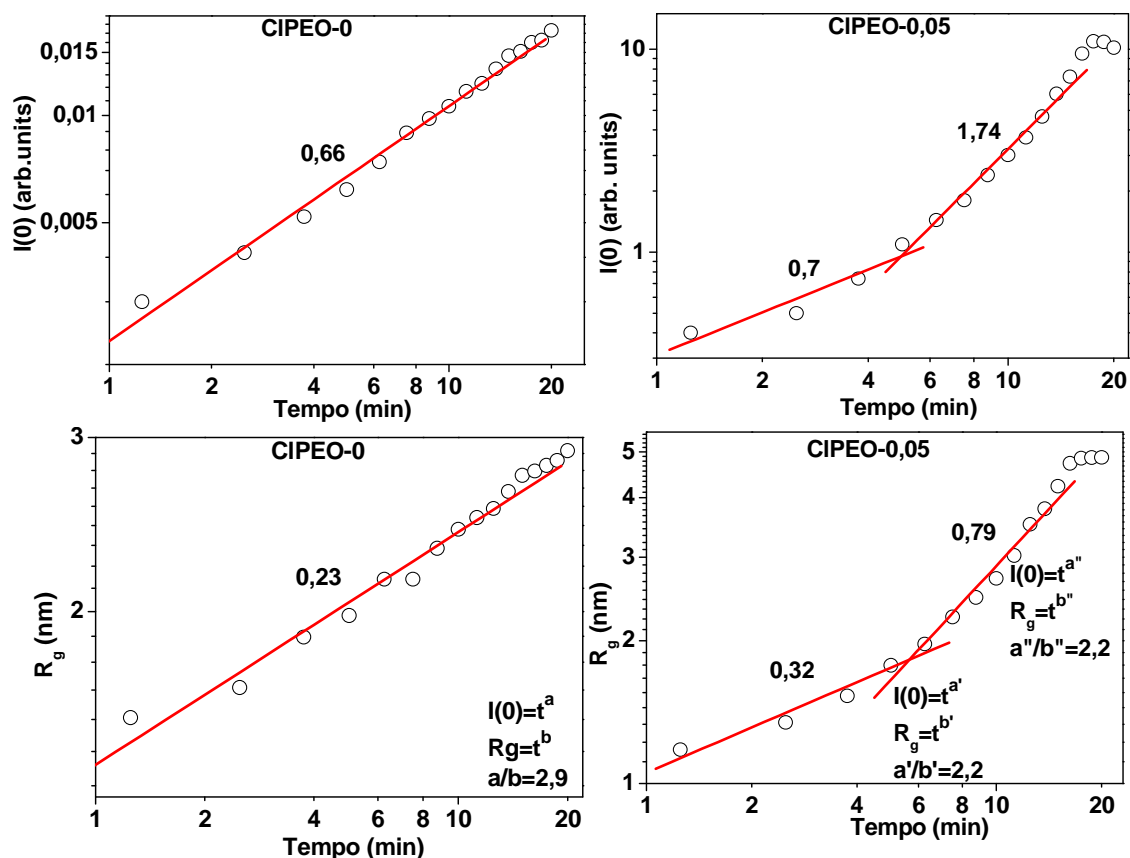


Figura 48. Evolução temporal de R_g e I_0 avaliados por SAXS no início da gelatinização a 40 °C das amostras sem (CIPEO-0) e com PEO (CIPEO-0,05).

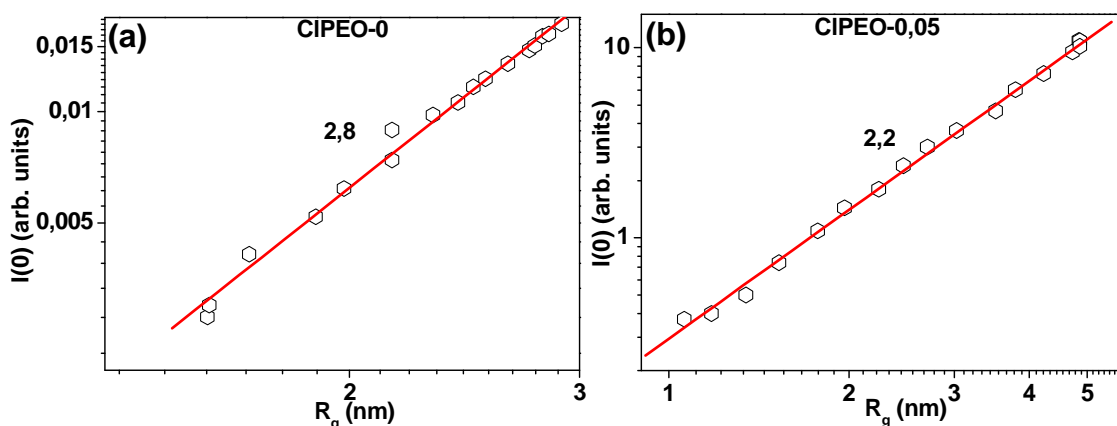


Figura 49. Evolução de I_0 em função de R_g em gráfico log-log no início da gelatinização a 40 °C das amostras (a) sem e (b) PEO.

O mecanismo cinético de crescimento das partículas e dos agregados fractais pode ser avaliado a partir do gráfico do raio de giros elevados ao cubo em função do tempo de gelatinização apresentados na Figura 50. O comportamento linear observado na amostra CIPEO-0 é consistente com o mecanismo de crescimento de maturação de Ostwald descrito pela Equação 24. Nesse mecanismo o crescimento é governado pela difusão do soluto e se

deve a dissolução das partículas pequenas e reprecipitação na superfície das partículas maiores (Figura 51).

$$R_g^3 = ct \quad (24)$$

A evolução de R_g^3 para a amostra CIPEO-0,05 não pode ser descrita por um único modelo. Na etapa inicial o comportamento linear esperado para o crescimento de partículas pelo mecanismo de envelhecimento de Ostwald é observado. Após 10 min a evolução temporal pode ser descrita por uma função hiperbólica (Equação 25) usada para descrever o processo de agregação envolvido na coalescência ou coagulação:

$$R_g^3 = \frac{c't}{1+c't} \quad (25)$$

Essa diferença de comportamento em relação a amostra CIPEO-0 indica que adição de PEO favorece a agregação das partículas e a formação de pequenos agregados fractais. O valor da dimensionalidade fractal $D_f = 1,5$ observado na Figura 47b é próximo ao valor teórico esperado para polímeros dispersos em um bom solvente.⁸⁶

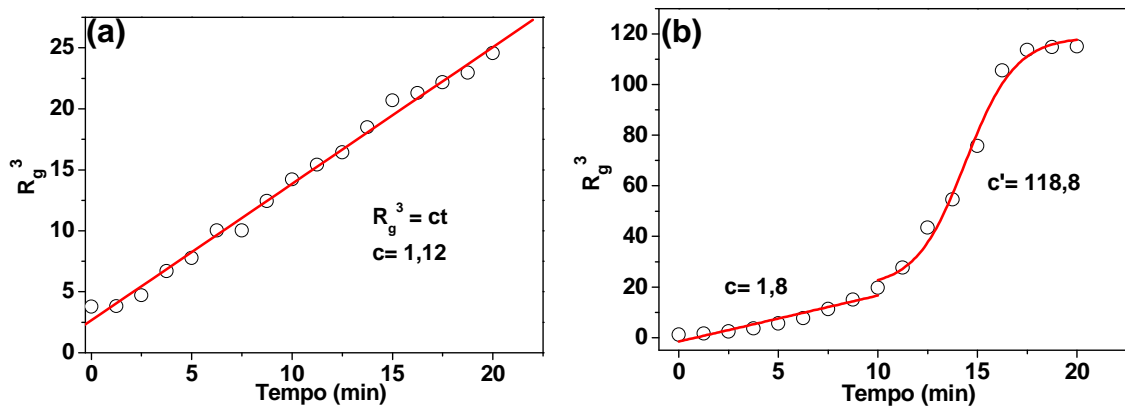


Figura 50. Evolução do raio do giro elevado ao cubo com o tempo durante a gelatinização a 40 °C para a amostra (a) CIPEO-0 e (b) CIPEO-0,05.

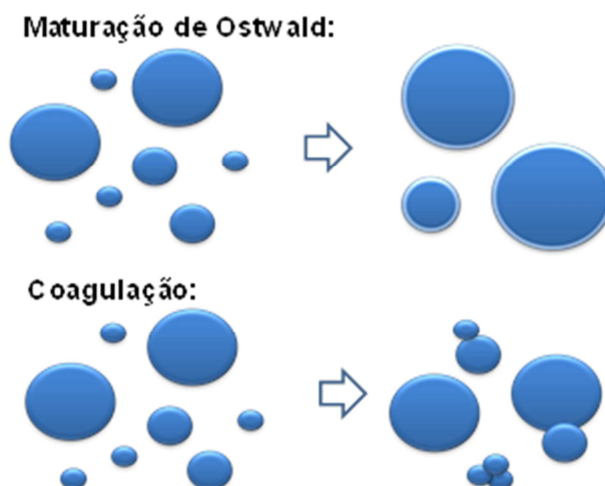


Figura 51. Esquema do crescimento por meio do mecanismo de maturação de Ostwald e coagulação.

O processo de secagem das aluminas foi acompanhado em uma câmara de monitoramento *in situ* de secagem.⁶⁸ A evolução temporal da massa relativa e a retração linear medida durante a secagem do gel a 50 °C estão apresentadas na Figura 52. A amostra CIPEO-0 perde massa continuamente até 200 min, após esse período não há mais perda de massa. Já para a amostra CIPEO-0,05 o processo de secagem é mais lento e o fim da perda de massa ocorre após 280 min. As amostras CIPEO-0 e CIPEO-0,05 perdem em torno de 80 a 86 % da massa respectivamente, esse valor corresponde a saída de água e etanol, presentes na amostra. Como era esperado esta temperatura de secagem não é suficiente para a eliminação do PEO. Apesar desta enorme perda de massa a secagem desse material é acompanhada por uma retração linear total do corpo de somente 10 % e 5% para a amostra CIPEO-0 e CIPEO-0,05, respectivamente. Isto indica que quase todo o volume ocupado pelos voláteis é convertido em poros durante a secagem. Essa é uma característica altamente desejada na produção de monolitos cerâmicos porosos. Geralmente a elevada pressão capilar e a baixa resistência mecânica do gel levam a deformações irreversíveis, causando perda da porosidade durante a secagem convencional.⁶⁸ As amostras produzidas com o cloreto de alumínio como precursor apresentam a vantagem de permitirem a obtenção de monólitos após a secagem. Ao contrario as amostras produzidas com isopropóxido de alumínio sofrem trincas e retração durante a secagem, não sendo possível a obtenção de monolitos. O gel obtido com isopropóxido de alumínio apresentou menor

viscosidade o que não tornou possível a realização dos experimentos de retração durante a secagem dessas amostras.

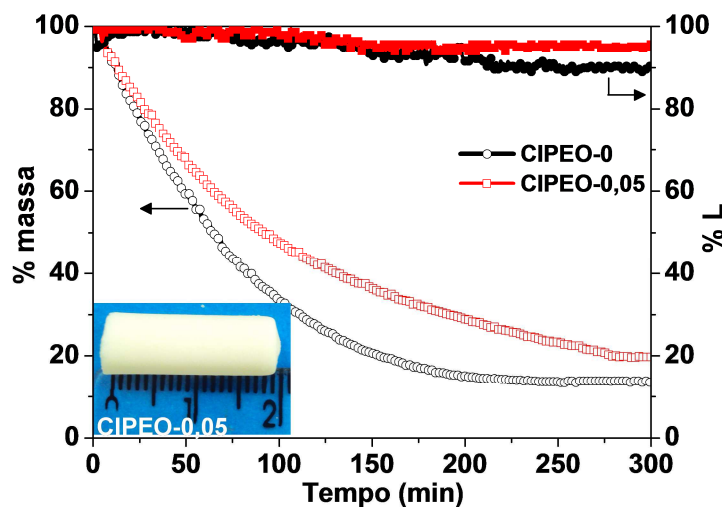


Figura 52. Perda de massa e retração linear do gel em função do tempo de secagem a 50 °C. Inserção: Foto do monólito da amostra CIPEO-0,05 após a secagem.

Na Figura 53 são apresentadas as curvas termogravimétrica e termodiferencial da amostra CIPEO-0,05 seca a 50 °C. A perda de massa abaixo de 150 °C corresponde a eliminação dos voláteis, água e etanol. Em torno de 200 °C há uma grande perda de massa referente a decomposição do PEO. A perda de massa logo acima de 200 °C pode corresponder a decomposição do PEO aprisionado dentro dos pequenos mesoporos. As regiões de perda de massa acima de 300 °C são atribuídas a eliminação de água formada em condensação secundárias do hidróxido de alumínio e de hidroxilas de superfície.⁹² Esses resultados demonstram que como observado no estudo da secagem das aluminas para retirada do PEO do sistema são necessárias temperaturas elevadas ~200 °C.

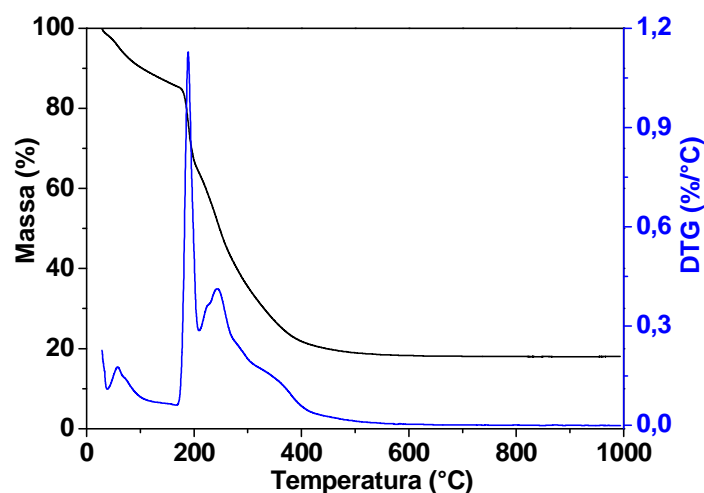


Figura 53. Curva termogravimétrica e termodiferencial da amostra CIPEO-0,05 parcialmente seca a 50 °C.

A evolução temporal do perfil de SAXS da amostra CIPEO-0,05 durante o tratamento térmico envolvendo a etapa de aquecimento e o regime isotérmico a 600 °C é apresentada na Figura 54. Todas as curvas apresentam em $q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ um regime linear com inclinação ≈ -4 , indicado o espalhamento pela superfície lisa de grandes objetos cujo tamanho está fora da escala de observação por SAXS. Em altos valores de q o espectro de SAXS possui um pico característico cuja intensidade aumenta com o tempo. Essa contribuição foi isolada do espalhamento produzido pela superfície dos grandes objetos a partir da subtração de todo o espectro da reta (lei de potencia) verificada em $q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$. Na Figura 54b pode-se observar o formato dos picos resultantes desta subtração, agrupando apenas as curvas do regime isotérmico. Nota-se que o valor do máximo do pico I_m aumenta com o tempo enquanto a posição permanece essencialmente invariante. Essa evolução temporal é qualitativamente comparável a esperada teoricamente para a etapa inicial de separação de fases do tipo decomposição espinodal. Essa teoria, desenvolvida por Cahn para sistemas isotrópicos, estabelece que a função de estrutura que é proporcional a intensidade de SAXS $I(q,t)$ exibe um crescimento exponencial

$$I(q,t) = I(q,0) \cdot \exp(2\beta(q) \cdot t) \quad (26)$$

Onde $\beta(q)$ é um fator de aplicação da onda de composição e nesse modelo o vetor de espalhamento q também representa o numero de onda da onda de composição.⁹³

Além da verificação experimental da Equação 26 as seguintes condições são necessárias para validar a aplicação deste modelo:

- i) invariância temporal da posição do máximo, $q(t) = q_m$
- ii) todas as curvas devem se cruzar em único valor, $q_c = q_m \sqrt{2}$

Conforme mencionado anteriormente a posição do máximo, $q_m = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$, é essencialmente invariante para $t > 5 \text{ min}$. Além disso, na ampliação mostrada na Figura 55 observa-se um cruzamento comum de todas as curvas em $q_c = 2.85 \text{ \AA}^{-1}$. A razão $q_c/q_m = 1,85$ é superior ao valor de 1,41 previsto pela teoria de Cahn. Esse tipo de desvio pode ser explicado por efeitos associados a anisotropia, flutuações estatística da composição e tensões residuais.³²

A verificação experimental da Equação 26 é demonstrada pelo comportamento linear observado no gráfico de $\ln I(q)$ em função do tempo, apresentado na Figura 56. Para $q < q_c$ a amplitude da onda de composição aumenta e para $q > q_c$ a amplitude diminui com tempo o que está de acordo com a teoria de Cahn. Esses resultados somados aos publicados anteriormente para xerogéis de SnO_2 sugerem que o modelo desenvolvido por Cahn para o estágio inicial de decomposição espinodal tem um domínio de aplicação mais universal.⁹³ Os resultados obtidos para alumina indicam que o modelo de Cahn também pode ser muito útil para entender os processos envolvidos nas modificações estruturais de materiais meso e microporosos.

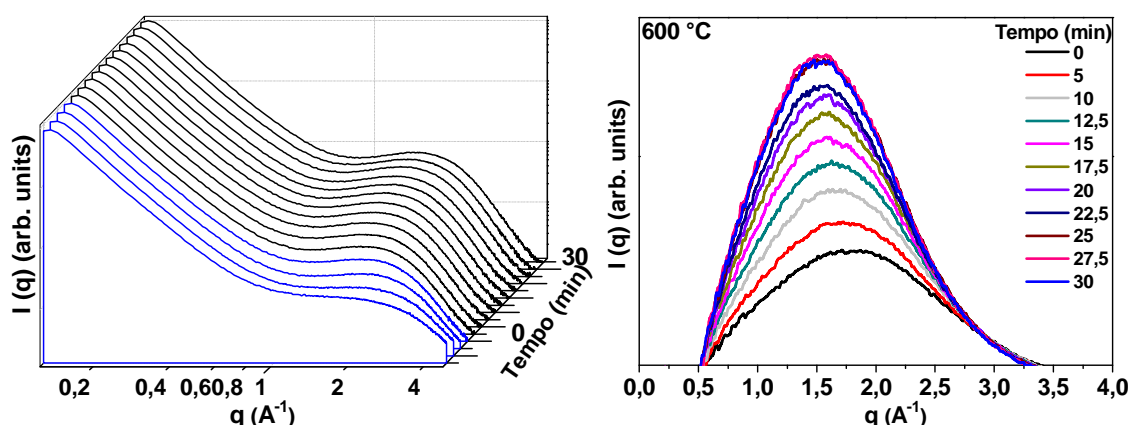


Figura 54. Evolução temporal dos perfis de SAXS durante o tratamento térmico: curvas azuis aquecimento de 500 ° a 600 °C, curvas pretas patamar a 600 °C.

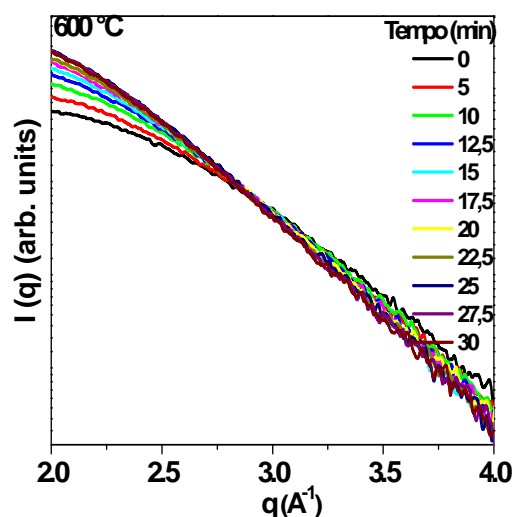


Figura 55. Ampliação da região de cruzamento das curvas após o pico em altos valores de q .

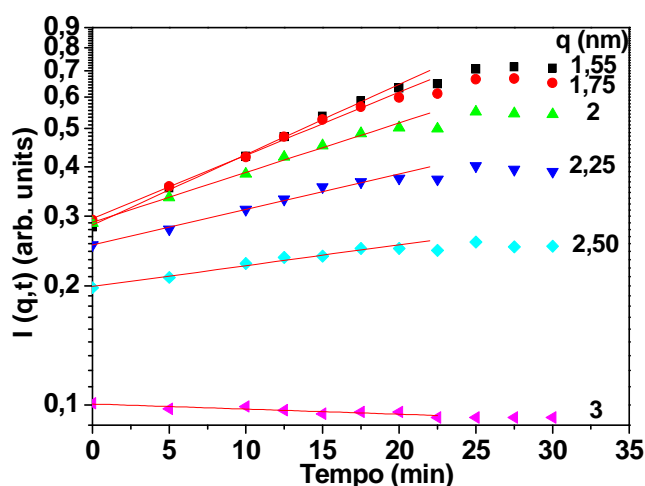


Figura 56. Evolução temporal da função estrutural a diferentes valores de q indicados no gráfico.

A porosidade das aluminas após a calcinação a 600 °C foi estudada por porosimetria de mercúrio. A distribuição de tamanho de poros apresentada na Figura 57 revela que as aluminas sintetizadas sem PEO apresentam apenas mesoporos. Com a adição de PEO ao sistema podemos observar a presença de meso e macroporos. A distribuição volumétrica diferencial de poros apresentada na Figura 57b mostra que a PSD da família de macroporos é mais estreita do que a das amostras preparadas com isopropóxido de alumínio como precursor.

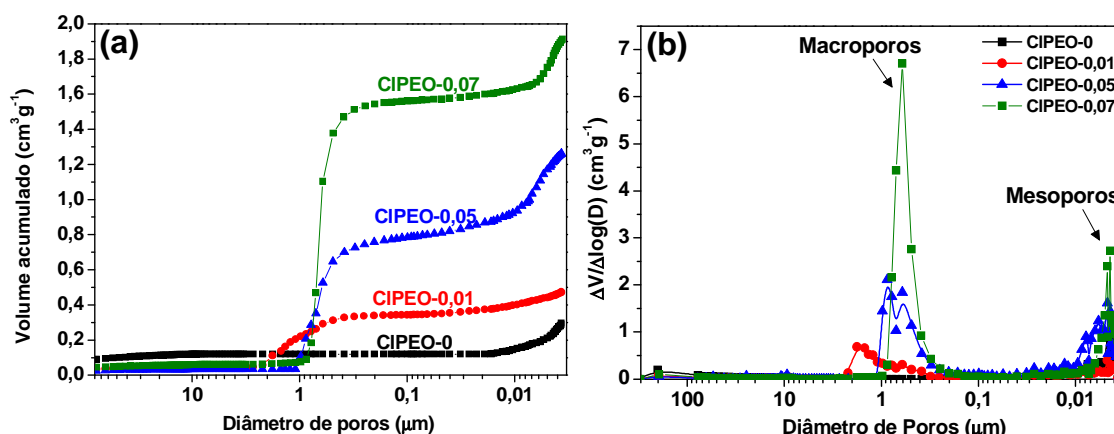


Figura 57. Distribuição volumétrica (a) cumulativa e (b) diferencial de diâmetro de poros das amostras de alumina sintetizadas com cloreto de alumínio.

As micrografias das aluminas (Figura 58) revelam que a amostra sem PEO (CIPEO-0) apresenta estrutura compacta sem a presença de poros micrométricos. Por outro lado, a cerâmica sintetizada com PEO é constituída de uma rede de poros interconectados e as paredes dos mesoporos são constituídas por partículas nanométricas globulares de alumina.

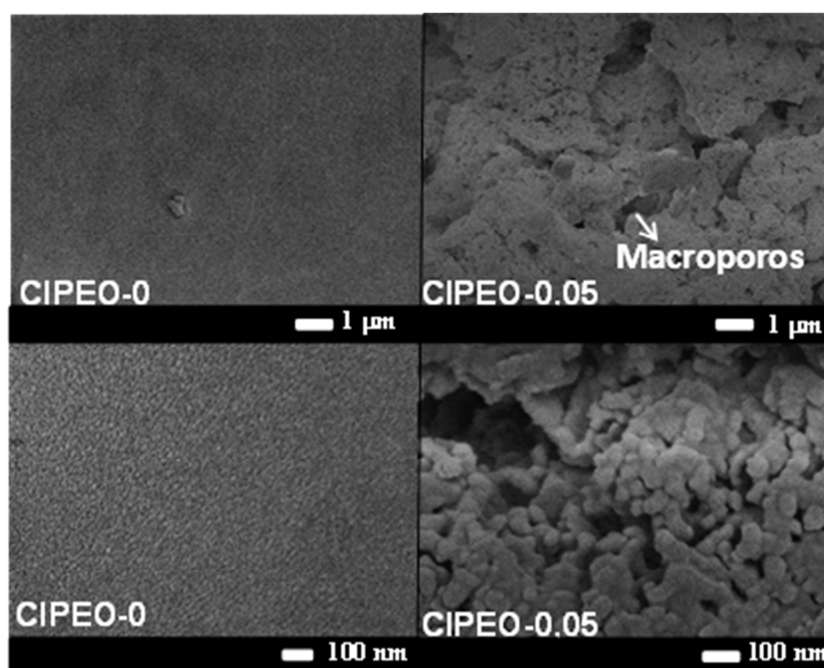


Figura 58. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das aluminas CIPEO-0 e CIPEO-0,05.

A Figura 59 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras de alumina calcinadas preparadas com diferentes quantidades de PEO. O laço de histerese entre as curvas de adsorção e dessorção e o

patamar em elevados valores de pressão relativa são característicos de isotermas do Tipo IV (classificação da IUPAC)⁸⁹. O laço de histerese para as amostras CIPEO-0 e CIPEO-0,01 é característico do formato H2 característico de poros do tipo “tinteiro”. Com o aumento na concentração de polímero, amostra CIPEO-0,05, o formato muda para H3 que é característico de poros do tipo fenda. Na amostra com maior concentração de polímero CIPEO-0,07 o formato volta a H2.

As curvas de distribuição de tamanho de poros calculadas a partir das isotermas de dessorção de N₂ são apresentadas na Figura 59b. As curvas revelam que as aluminas preparadas sem PEO possuem mesoestrutura com tamanho médio de poros de cerca de 3,8 nm. Com a adição de pequena quantidade de PEO, amostra CIPEO-0,01 notamos a presença da família presente na amostra sem PEO e o surgimento de outra família com tamanho médio de 4,2 nm. A família de poros correspondente a amostra sem PEO diminui progressivamente com a adição de PEO dando origem a uma distribuição mais larga que atinge um tamanho médio máximo de 7 nm na amostra CIPEO-0,07 (Tabela 6). A distribuição de mesoporos também é mais estreita do que nas amostras produzidas com isopropóxido de alumínio. Esse fato pode resultar da utilização do PO que promove a hidrólise homogênea, levando a um material com distribuição estreita de tamanho de partículas. Na síntese das aluminas com isopropóxido de alumínio nenhum aditivo (catalisador) foi utilizado para o controle da cinética das reações.

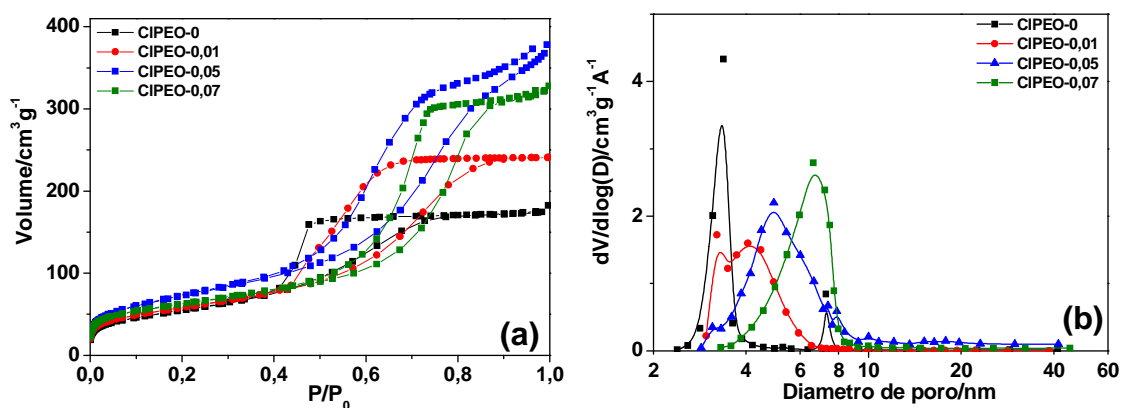


Figura 59. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com diferentes quantidades de PEO.

Tabela 6. Propriedades texturais das amostras de alumina preparadas a partir do cloreto de alumínio.

Amostra	V_{macro} (cm^3g^{-1})	D_{macro} (μm)	V_{meso} (cm^3g^{-1})	D_{meso} (nm)	A_{BET} (m^2g^{-1})
CIPEO-0	-	-	0,37	3,8	201
CIPEO-0,05	0,8	0,6	0,57	5	252

III.5 Conclusões do capítulo III

Aluminas com estrutura hierárquica de poros composta por macro e mesoporos foram obtidas utilizando o método sol-gel acompanhado de separação de fases. Utilizando polímeros como indutores de separação de fases, aluminas com elevada área superficial específica (até $675 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e volume de poros foram obtidas. Os resultados de porosimetria de mercúrio e adsorção/dessorção de nitrogênio demonstram que o tamanho e o volume de meso e macroporos pode ser facilmente controlados alterando a quantidade de indutor de separação de fases. A separação de fases ocorre entre a fase gel e a fase rica em solvente, as caracterizações de análise térmica e infravermelho indicam que os polímeros ficam dispersos preferencialmente na fase do solvente. Alterando a natureza do indutor de separação de fases além da estrutura porosa a composição química das aluminas também pode ser controlada. Os resultados de análise térmica e infravermelho indicam menor quantidade de hidroxilas superficiais na alumina quando esta é produzida com o polímero PPO que apresenta caráter mais hidrofóbico e inibe a formação de hidroxila na interface entre as duas fases. Os estudos *in situ* por SAXS durante a gelatinização do sistema evidenciam que a separação de fases que ocorre entre a fase gel e a fase rica em solvente e PEO é do tipo decomposição espinodal. As aluminas sintetizadas com AlCl_3 como precursor foram obtidas na forma de monolitos com estreita distribuição de tamanho de poros, porém apresentam baixo volume de poros e área superficial específica.

Capítulo IV. Catalisadores Co/Al₂O₃

IV.1 Introdução ao Capítulo IV

Neste capítulo é apresentada a aplicação das aluminas porosas produzidas como suporte de catalisadores de cobalto. É apresentado um amplo conjunto de caracterização dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e das propriedades estruturais e superficiais das aluminas que influenciam a composição dos catalisadores de cobalto.

IV.2 Aluminas derivadas do isopropóxido de alumínio

As aluminas porosas produzidas pelo processo sol-gel com isopropóxido de alumínio e diferentes indutores de separação de fases apresentam características promissoras para suporte de catalisadores. Para estudar a influência do suporte, catalisadores foram preparados por impregnação de cobalto nas aluminas produzidas pelo processo sol-gel ($\text{Pr}^{\text{i}}\text{-0}$, $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PEO-0,05}$ e $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PPO-0,05}$) e em uma alumina comercial (COM). Antes da impregnação as aluminas foram calcinadas a 600 °C e após a impregnação com cobalto os catalisadores foram re-calcinados a 450 °C.

As principais propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores são apresentadas na Tabela 7. Após a impregnação e re-calcinação foi observada a redução de aproximadamente 50 % do volume de mesoporos (V_{meso}) para a amostra $\text{Co}/\text{Pr}^{\text{i}}\text{PEO}$, isso pode ser atribuído ao preenchimento parcial dos mesoporos do suporte por óxido de cobalto bem como o colapso parcial da estrutura da alumina. As outras aluminas sol-gel apresentam pequenos mesoporos (5,5 e 7,8 nm, $\text{Pr}^{\text{i}}\text{-0}$ e $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PPO}$ respectivamente) e foi observada apenas uma pequena diminuição do volume de poros em torno de 10 % após a impregnação (Figura 60). Já para a alumina comercial que apresenta mesoporos muito pequenos 3,9 nm não foi observada nenhuma redução no volume de poros. Esses resultados indicam que para esse suporte as partículas de cobalto não se concentram no interior dos mesoporos.

Após a impregnação e re-calcinação foi observada a diminuição da área superficial específica de todos os suportes em 15, 32, 15 e 18 % para os catalisadores suportados em $\text{Pr}^{\text{i}}\text{-0}$, $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PEO}$, $\text{Pr}^{\text{i}}\text{PPO}$ e COM respectivamente. É conhecido que a impregnação de aluminas com sais metálicos leva a óxidos

suportados de elevada densidade, provocando naturalmente a diminuição da área superficial específica por um efeito de diluição.⁹⁴ Neste trabalho foi utilizada a mesma quantidade de cobalto (10% em massa) para todos os suportes, a diferença na diminuição da área superficial específica é outro indício que para o suporte PrⁱPEO ocorre o preenchimento considerável dos mesoporos por espécies de cobalto. Para as amostras produzidas pelo método sol-gel foi observada ampliação da distribuição de tamanhos de poros após a impregnação (Figura 60), esse fato pode ser devido a fragilidade das amostras que sofrem formação de trincas durante o processo de impregnação. Mesmo com o preenchimento parcial dos mesoporos e a fragilidade das amostras os catalisadores suportados nas aluminas meso/macroporosas apresentam elevada área superficial específica 461 e 453 m²g⁻¹ para Co/PrⁱPEO e Co/PrⁱPPO respectivamente.

Tabela 7. Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores de cobalto.

Suportes	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _{meso} (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Catalisadores	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _{meso} (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)
Pr ⁱ -0	0,8	5,5	435	Co/Pr ⁱ -0	0,7	5,7	368
Pr ⁱ PEO	3,3	15,1	675	Co/Pr ⁱ PEO	1,6	14,8	461
Pr ⁱ PPO	1,3	7,8	534	Co/Pr ⁱ PPO	1,2	8	453
COM	0,4	3,9	264	Co/COM	0,4	3,8	215

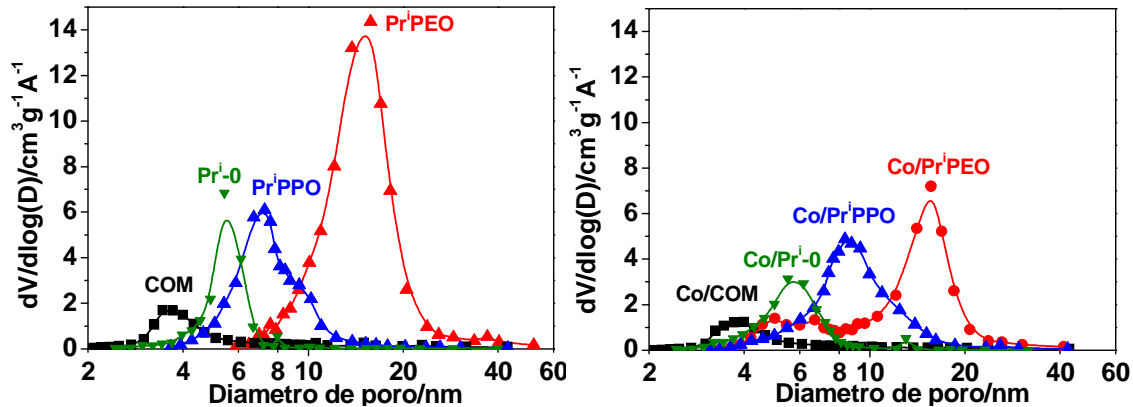


Figura 60. Distribuição de tamanho de poros dos suportes antes da impregnação com cobalto (esquerda) e dos catalisadores após impregnação (direita).

A Figura 61 apresenta os padrões de difração de raios X para os suportes e os catalisadores de cobalto. Antes da impregnação observamos os padrões da fase γ -Al₂O₃ de baixa cristalinidade para todos os suportes. A

alumina COM apresenta picos mais estreitos indicando uma estrutura melhor cristalizada. Após a impregnação com cobalto e re-calcinação a 450 °C além do padrão da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é possível observar os picos correspondentes a estruturas do tipo espinélio como Co_3O_4 e/ou CoAl_2O_4 . As pequenas diferenças no espaçamento da rede entre as estruturas do tipo espinélio Co_3O_4 e CoAl_2O_4 torna difícil distinguir a natureza das fases pela técnica de DRX.⁴⁶ Os tamanhos dos cristalitos do espinélio de cobalto foram estimados pela equação de Scherrer (Equação 10) usando o pico 311, obtendo os seguintes resultados 13, 12, 14 e 16 nm para os catalisadores Co/PrⁱPEO, Co/PrⁱPPO, Co/Prⁱ-O e Co/COM respectivamente.

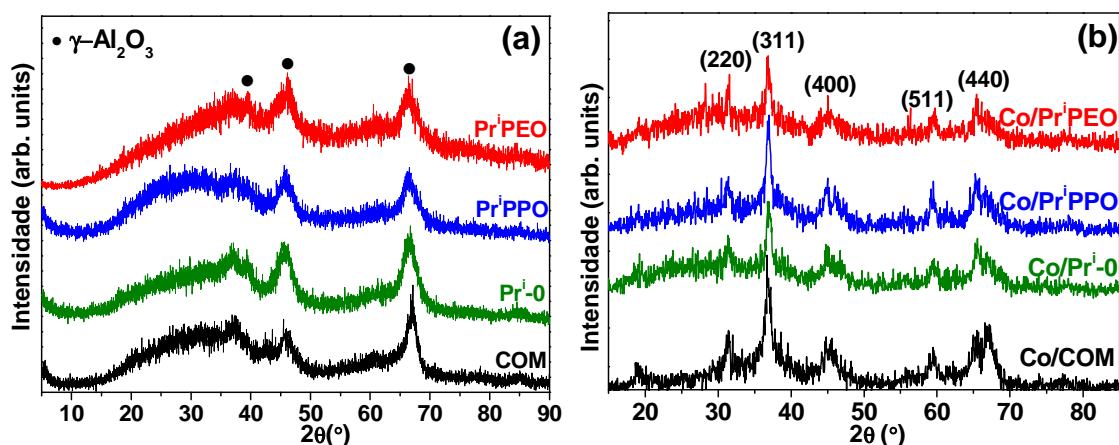


Figura 61. Difratogramas de raios X (a) dos suportes e (b) dos catalisadores.

A observação da distribuição e do tamanho das partículas de cobalto nos suportes de alumina foi feita por MET (Figura 62). Os pontos mais escuros nas imagens dos catalisadores representam as áreas com elevada quantidade de cobalto. As partículas de cobalto nos catalisadores Co/PrⁱPEO e Co/PrⁱPPO parecem estar bem dispersas, enquanto no catalisador Co/COM são observados agregados. O tamanho médio das partículas de cobalto foi estimado pela média de 100 partículas para cada catalisador. Os valores médios obtidos foram 11, 13 e 14 nm para os catalisadores Co/PrⁱPEO, Co/PrⁱPPO e Co/COM, respectivamente. Os tamanhos das partículas de cobalto calculado por DRX e MET são próximos. Apesar da incerteza inerente aos dois métodos os resultados indicam que a elevada área superficial específica das aluminas porosas permite a boa dispersão das partículas de cobalto.

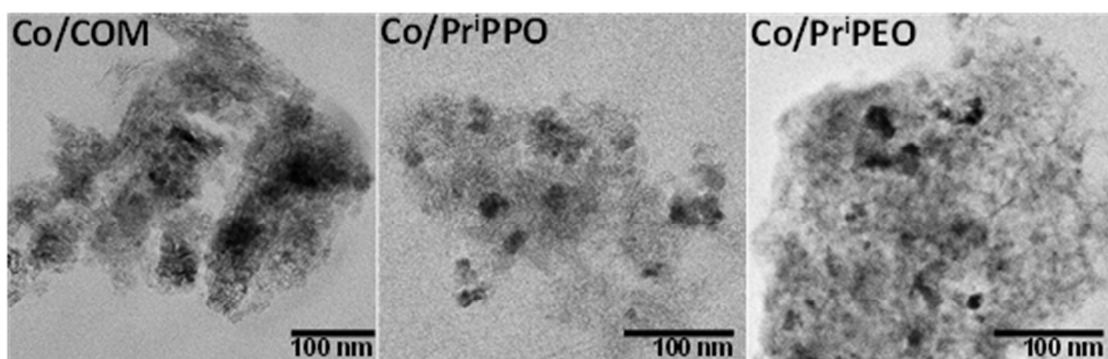


Figura 62. Imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão para os diferentes catalisadores.

A fim de elucidar a composição dos catalisadores de cobalto re-calcinados a 450 °C as amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção de raios X (XAS). A técnica de XAS permite facilmente a distinção entre os compostos Co_3O_4 e CoAl_2O_4 . O Co_3O_4 possui uma estrutura de espinélio com Co^{2+} e Co^{3+} ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos. Já o CoAl_2O_4 é um espinélio com apenas Co^{2+} nos sítios tetraédricos. Essas características levam a grandes diferenças na intensidade da pré-borda de absorção, na posição da borda e no formato em geral do espectro de XANES (Figura 63a). A pré-borda e a borda K dos metais de transição 3d correspondem a uma transição de elétrons 1s para os orbitais moleculares constituídos dos orbitais atômicos 3d hibridizados com os orbitais atômicos 4p do metal. A teoria dos grupos mostra que esta hibridização é permitida em compostos que o metal é em um ambiente assimétrico (Td por exemplo) e não é permitida em compostos em que o metal está em um ambiente simétrico (Oh, D4h por exemplo). Isto explica porque a pré-borda do CoAl_2O_4 é mais intensa que a do Co_3O_4 . A posição da borda de absorção é sensível ao estado de oxidação do metal. Mesmo se há outros fatores que podem influenciar a posição da borda de absorção, é demonstrado que a borda de absorção se desloca a baixas energias quando o grau de oxidação do metal diminui.⁹⁵

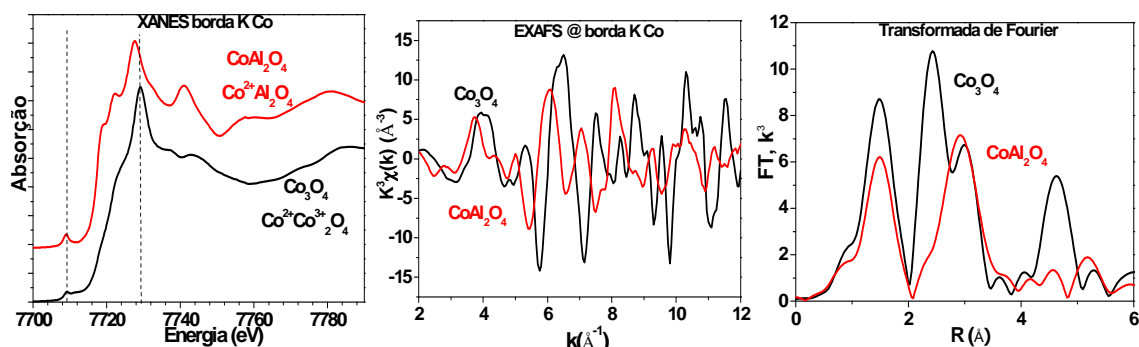


Figura 63. Espectros de XANES, EXAFS e transformada de Fourier do sinal de EXAFS dos compostos de referência CoAl_2O_4 e Co_3O_4 .

Os espectros de XANES dos catalisadores recém-calcinados mostram que a composição do catalisador é dependente do suporte (Figura 64). A especiação das fases de cobalto determinada pela combinação linear dos espectros determinados por MCR-AIS, como explicado no Capítulo II, é apresentada na Tabela 8. O catalisador Co/COM é constituído apenas por Co_3O_4 , já os catalisadores suportados nas aluminas sol-gel apresentam diferentes quantidades de CoAl_2O_4 dependendo do suporte. Para tentar entender as características das aluminas que levam a formação de CoAl_2O_4 , a estrutura e a superfície das aluminas foram caracterizadas por XAS, ^{27}Al RMN, XPS e TG.

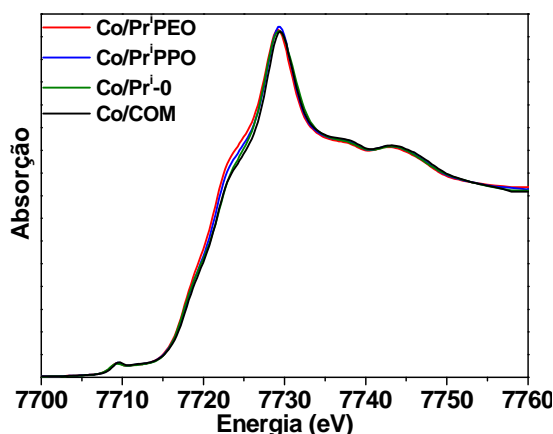


Figura 64. Espectros de XANES dos catalisadores suportados em diferentes aluminas.

Tabela 8. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores suportados em diferentes aluminas.

	Co_3O_4	CoAl_2O_4
Co/Pr ⁱ -O	90 %	10 %
Co/Pr ⁱ PPO	83 %	17 %
Co/Pr ⁱ PEO	74 %	26 %
Co/COM	100 %	0 %

O ambiente químico do átomo de Al dos suportes foi investigado por XAS (linha LUCIA, Síncrotron SOLEIL). As medidas foram coletadas no modo de rendimento total de elétrons (TEY) para obter informações da superfície das aluminas (Figura 65a).⁹⁶ É bem conhecido que o espectro de XANES na borda K do Al é caracterizado por uma borda de absorção em torno de 1565 eV para a coordenação tetraédrica (Al^{IV}) e em 1568 e 1572 eV para octaedros distorcidos e regulares respectivamente, correspondentes a transição eletrônica 1s para 3p no átomo de Al.^{97, 98} A estrutura octaédrica distorcida é caracterizada por um dubleto na linha branca do espectro de XANES.⁹⁸ A forma dos espectros de XANES das amostras com ressonâncias em 1566,6, 1568,6 e 1571,7 eV estão de acordo com os espectros característicos da γ - Al_2O_3 publicados na literatura onde 1/3 de átomos de alumínio estão em sítios Td e cerca de 2/3 em sítios octaédricos.⁹⁹ A comparação entre as amostras de aluminas porosas com a comercial mostra que nesta última o pico em ~1569 eV é deslocado para valores de mais baixa energia sugerindo que há uma diferença no ambiente químico do Al. Adicionalmente, a razão entre a ressonância a ~1566,6 eV e ~1568,6 eV para a amostra PEO é diferente dos outros suportes, caracterizando um aumento na intensidade da ressonância característica de sítios octaédricos distorcidos. É conhecido que o método de preparação das γ - Al_2O_3 afeta a estrutura do material podendo levar a arranjos do átomo de Al ordenados ou distorcidos.⁸⁸

O arranjo dos átomos de Al para as diferentes aluminas também foi investigado por RMN (Figura 65b). Para todos os suportes as ressonâncias centradas em ~9 e 67 ppm são associadas ao íon Al^{3+} na posição octaédrica (Al^{VI}) e tetraédrica (Al^{IV}), respectivamente.⁸⁷ Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por XANES que mostraram a presença de Al em sítios com simetria octaédrica e tetraédrica. A população relativa dos sítios Al^{VI}

e Al^{IV} podem ser estimados pela integração do espectro de RMN, os resultados são apresentados na Tabela 9. A localização das vacâncias em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainda é um tópico em debate, sendo que alguns trabalhos sugerem uma distribuição randômica das vacâncias catiônicas entre os sítios Al^{VI} e Al^{IV} .¹⁰⁰ Em oposição encontra-se propostas de ocupação preferencial das vacâncias nos sítios Al^{VI} na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹⁰¹ A alumina PrⁱPEO apresenta maior quantidade de sítios Al^{VI} esses defeitos podem facilitar a migração dos íons Co na rede da alumina levando a formação de maior quantidade de CoAl_2O_4 .¹⁰²

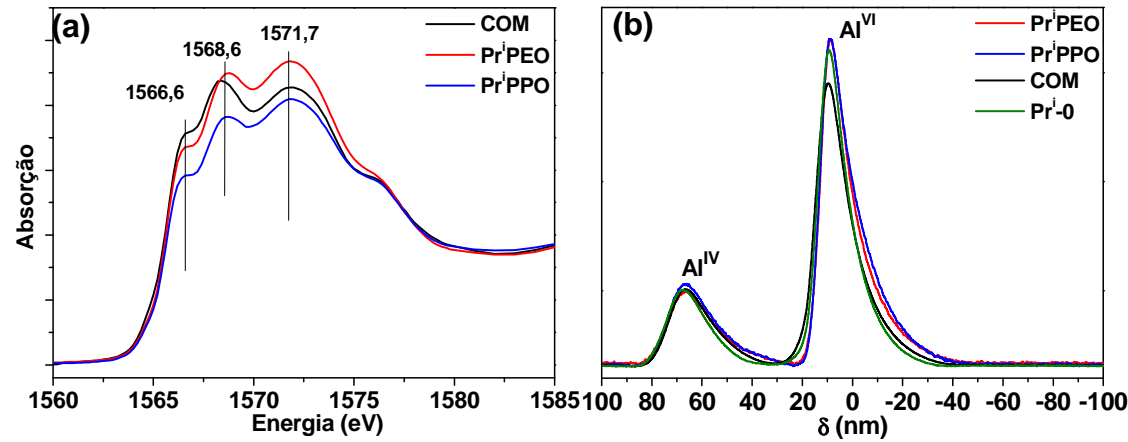


Figura 65. (a) Espectro de XANES na borda K do Al e (b) RMN dos diferentes suportes de Al_2O_3 .

Tabela 9. Distribuição relativa das espécies de Al determinada por RMN.

Amostras	Distribuição relativa (%)	
	Al^{IV}	Al^{VI}
Pr ⁱ PEO	22	78
Pr ⁱ PPO	23	77
Pr ⁱ -0	23	77
COM	24	76

Em catalisadores heterogêneos é bem aceito o fato da concentração e a natureza dos grupos hidroxilas do suporte ter um papel importante na dispersão das partículas metálicas suportadas.^{103, 104, 105, 106, 107} Para investigar os grupos hidroxilas presentes nas diferentes aluminas foram feitas análises de XPS e TG. O espectro de XPS do O 1s da alumina é apresentado na Figura 66 e a proporção entre O/Al e OH/ Al_2O_3 são apresentadas na Tabela 10. A deconvolução dos espectros do O 1s permite a obtenção de informações

a quantidade de oxigênio pertencente a estrutura do óxido de alumínio (530,5 eV) e dos grupos hidroxilas superficiais (531,7 eV). O sinal de XPS do oxigênio dos grupos hidroxilas é maior para a alumina PrⁱPEO, indicando a maior quantidade de hidroxilas desse suporte.

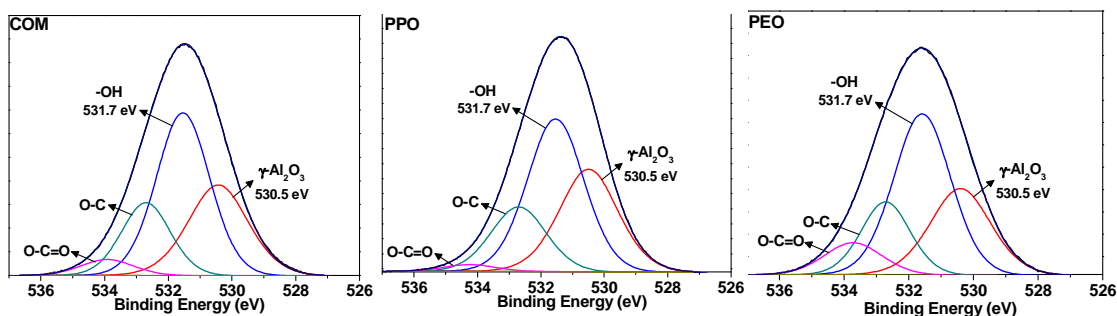


Figura 66. Espectros XPS O 1s dos suportes de alumina.

Tabela 10. Proporção entre O/Al e OH/Al₂O₃ determinadas por XPS e perda de massa calculada a partir das curvas termogravimétricas.

Aluminas	XPS		TG
	O/Al	O 1s OH/Al ₂ O ₃	Perda de massa (%) (290 – 1000 °C)
COM	1,60	1,58	2,4
Pr ⁱ PPO	1,75	1,42	3,9
Pr ⁱ PEO	1,80	1,73	7,1
Pr ⁱ -O	-	-	6,3

As curvas termogravimétricas dos suportes calcinados a 600 °C são apresentadas na Figura 67. As perdas de massa são atribuídas principalmente a desidratação e desidroxilação das γ -Al₂O₃.⁸⁷ As perdas de massa abaixo de 115 °C correspondem a dessorção de água fisissorvida. De 115 a 290 °C a perda de massa de água estrutural. As regiões de perda de massa observadas em elevadas temperaturas correspondem a desidroxilação da γ -Al₂O₃.³ O suporte PrⁱPEO apresenta maior perda de massa na região de elevada temperatura correspondente a desidroxilação 7,1 % (290-1000 °C) (Tabela 10). Em catalisadores suportados preparados pelo método de impregnação com solução aquosa em suportes óxidos, a deposição dos íons do catalisador ocorre principalmente via adsorção.^{108, 109} Os sítios receptores desses íons são

geralmente grupos hidroxilas superficiais.¹⁰⁸ Alguns estudos tem demonstrado que os grupos OH podem atuar como mediadores da forte interação entre metal-suporte e que esta interação é maior nas amostras com maior quantidade de OH superficiais.^{103,107} O suporte PrⁱPEO apresenta maior quantidade de grupos OH determinados por XPS e TG e maior quantidade de sítios Al^{VI} determinados por RMN e também a maior quantidade de CoAl₂O₄. A formação de CoAl₂O₄ é um tópico complexo não existindo muitas explicações na literatura sobre quais as propriedades do suporte influenciam diretamente a formação desse composto.

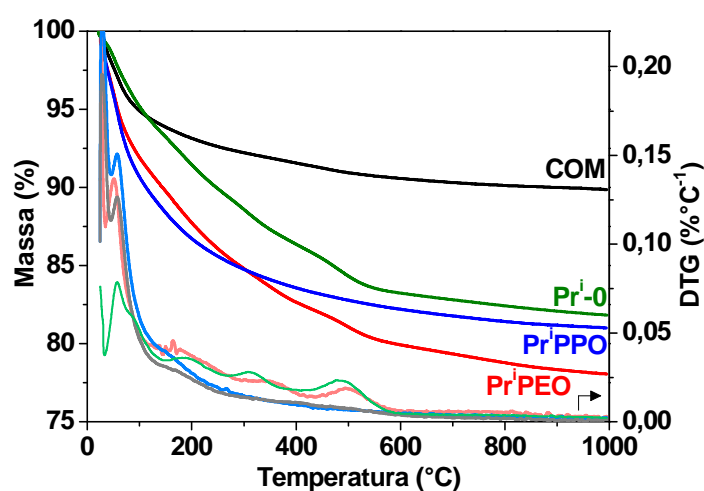


Figura 67. Curvas termogravimétricas e suas derivadas (DTG) para os suportes após tratamento térmico a 600 °C.

Neste estudo observamos que várias propriedades dos suportes podem contribuir para a formação do CoAl₂O₄, como as propriedades estruturais e a composição das aluminas. Para tentar entender melhor esse processo além da caracterização do suporte foi realizada a caracterização do catalisador seco logo após a impregnação com o nitrato de cobalto. Na Figura 68 é apresentada a curva DTG para os diferentes catalisadores secos após a impregnação. A perda de massa em torno de 200 °C está relacionada com a eliminação do nitrato. Esse evento ocorre em diferentes temperaturas para os diferentes suportes, sendo que a eliminação do nitrato ocorre mais facilmente para a amostra Co/COM (185 °C), porém para as aluminas sol-gel ocorre apenas a partir de 200°C. Isso pode ser uma evidência da diferença entre a interação do sal com o suporte ou resultar da presença do sal depositado no interior dos poros das aluminas sol-gel.¹¹⁰

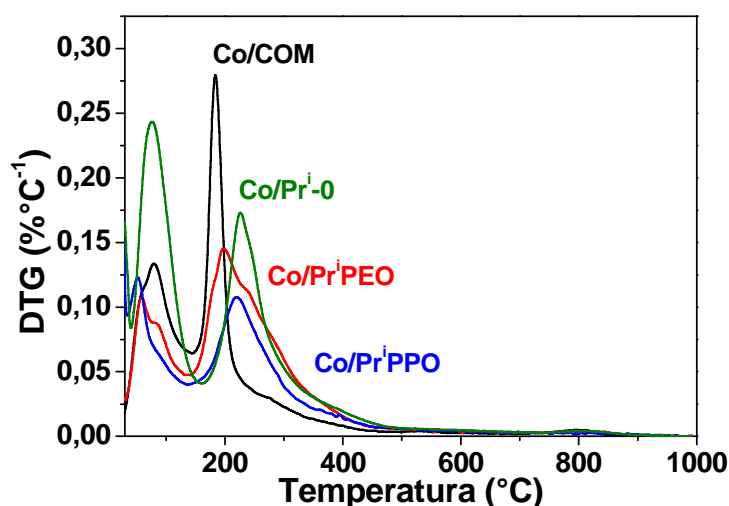


Figura 68. Curvas diferenciais dos catalisadores secos.

Os padrões de DRX dos catalisadores secos após a impregnação com nitrato de cobalto são apresentados na Figura 69. São observados picos referentes a γ - Al_2O_3 em 67° e 46° . Em 10° é observado um pico característico de compostos do tipo hidrotalcitas, neste caso hidróxidos duplos lamelares do tipo $(\text{Co}^{\text{II}}_{1-x}\text{Al}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2)(\text{NO}^{\text{q}-1}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O})$ (HDL CoAl). Não foram observados picos referentes a formação de hidróxido de cobalto.¹¹¹ Alguns trabalhos na literatura sugerem que a precipitação de Co^{2+} na superfície de Al_2O_3 ocorre pela formação de hidróxidos duplos lamelares contendo os íons Al^{3+} derivados do suporte.^{50, 111, 112}

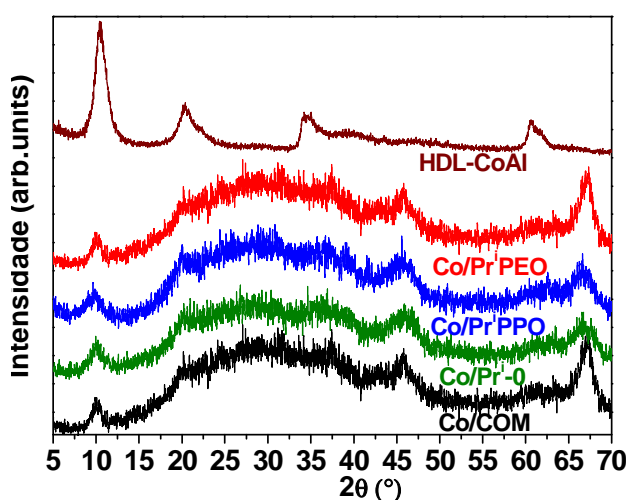


Figura 69. Difratomogramas de raios X dos catalisadores secos após a impregnação com nitrato de cobalto e de uma amostra de referência HDL-CoAl.

Os catalisadores secos após a impregnação também foram caracterizados por XAS na borda K do Co. Na Figura 70 são apresentados os espectros de XANES para os catalisadores suportados em diferentes aluminas, e as referências nitrato de cobalto policristalino e HDL CoAl. Podemos observar uma diferença no formato dos espectros de XANES para os catalisadores suportados nas aluminas porosas comparadas a alumina comercial. A linha branca dos espectros dos catalisadores suportados em aluminas porosas é bem mais larga e arredondada em comparação a observada no espectro do catalisador de alumina comercial. Os espectros das amostras não são idênticos aos espectros das duas referências, no entanto nota-se que a posição das linhas brancas das referências é abrangida pelas linhas brancas dos catalisadores.

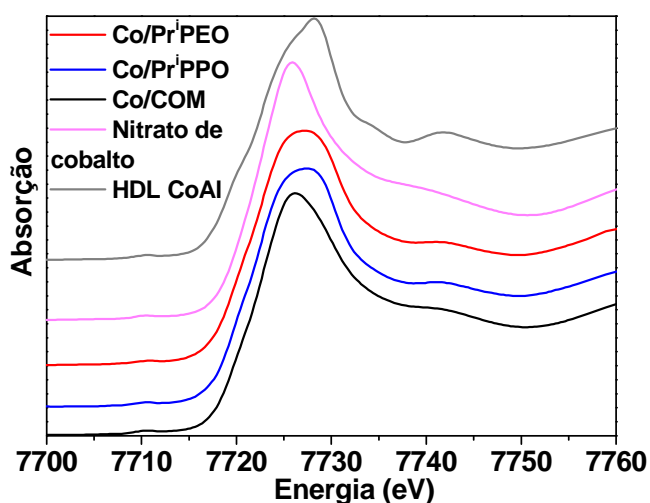


Figura 70. Espectros de XANES dos catalisadores secos e dos compostos de referência nitrato de cobalto e HDL CoAl.

Uma descrição mais precisa da constituição dos catalisadores secos foi realizada a partir da especiação das fases de cobalto determinada por combinação linear usando os espectros de referência. Os espectros dos catalisadores podem ser descritos como combinações lineares do espectro do nitrato de cobalto policristalino e do HDL ($\text{Co}^{\text{II}}_{1-x}\text{Al}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2(\text{NO}^{\text{q-1}}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O})$ (CoAl). A combinação linear revelou diferentes quantidades de HDL para os diferentes catalisadores, sendo que o catalisador que apresenta a menor quantidade de HDL é o Co/COM (45 %) e a maior quantidade foi observada no Co/PrPEO (64%) (Figura 71) (Tabela 11).

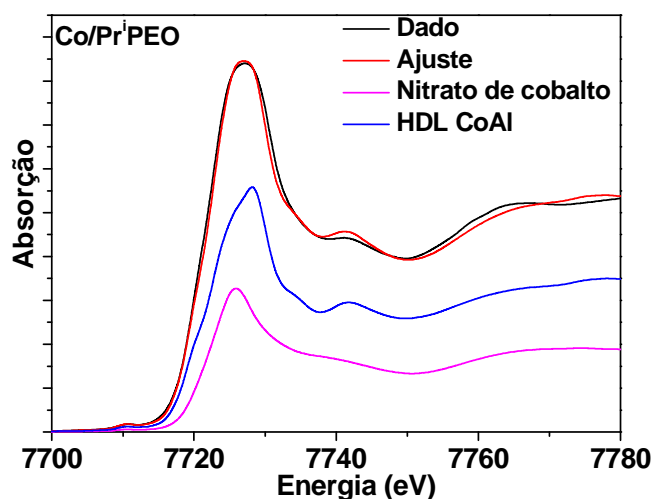


Figura 71. Combinação linear dos espectros de XANES para o catalisador Co/PrⁱPEO seco utilizando os espectros de referências do nitrato de cobalto de do HDL CoAl.

Tabela 11. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores secos.

	HDL CoAl	Nitrato de cobalto
Co/Pr ⁱ PPO	61 %	39 %
Co/Pr ⁱ PEO	64 %	36 %
Co/COM	45 %	55 %

Sampanthar e colaboradores ¹¹³ sintetizaram as fases espinélio Co₃O₄ e CoAl₂O₄ via decomposição de hidrotalcitas Co^{II}_{0,73}Co^{III}_{0,27}(OH)_{2,00}(NO₃)_{0,23}(CO₃)_{0,02}·0,5H₂O depositadas em γ-Al₂O₃ produzidas pelo método sol-gel. Xu e colaboradores ¹¹¹ sintetizaram compostos do tipo hidrotalcita (CoAl_x(OH)_{2+2x}(CO₃)_y(NO₃)_{x-2y}·nH₂O) em γ-Al₂O₃ pelo método de coprecipitação no qual a γ-Al₂O₃ é a fonte de íons Al³⁺. Após a calcinação em ar a 500 °C esses compostos foram transformados no óxido espinélio Co^{II}Co_{2-x}^{III}Al_xO₄/γ-Al₂O₃, porém não foi observada a formação de Co₃O₄. Os resultados obtidos nesta tese estão de acordo com esses relatos da literatura, evidenciando que o tratamento térmico de compostos do tipo hidrotalcita de Co e γ-Al₂O₃ leva a formação dos espinélios Co₃O₄ e CoAl₂O₄. Todos os catalisadores após a impregnação com nitrato de cobalto apresentam a fase HDL CoAl. Os catalisadores que apresentam maiores quantidades desse composto, Co/PrⁱPEO (64%) e Co/PrⁱPPO (61%) apresentam maior quantidade de CoAl₂O₄ após a calcinação, 26 e 17%, respectivamente. O

catalisador Co/COM apresenta menor quantidade de HDL (45 %) e não é observada a presença de CoAl_2O_4 . Os resultados obtidos nesse trabalho demonstram que as propriedades das aluminas influenciam a interação das espécies de cobalto com a alumina, desde a etapa da impregnação do suporte até o tratamento térmico.

IV.3 Efeito do aumento da temperatura de calcinação do suporte (800 °C)

Na tentativa de reduzir a formação de CoAl_2O_4 , uma espécie que não apresenta atividade catalítica na reação de reforma de etanol, as aluminas produzidas a partir do isopropóxido de alumínio (Pr^iPEO e Pr^iPPO) e do cloreto de alumínio (CIPEO) foram calcinadas a temperaturas mais elevadas (800 °C) antes da impregnação com nitrato de cobalto e após foram re-calcinadas a 450 °C.

As propriedades texturais das aluminas calcinadas a 800 °C são apresentadas na Tabela 12. O aumento da temperatura de calcinação das aluminas de 600 para 800 °C promove a diminuição da área superficial específica e aumento no diâmetro dos mesoporos. Após a impregnação e re-calcinação a 450 °C foi observada a redução de 50 % do volume de mesoporos para a amostra Co/ Pr^iPEO 800. Também é observada uma grande diminuição do diâmetro dos mesoporos para esse catalisador após a impregnação com cobalto, indicando que grande parte dos mesoporos foram preenchidos ou obstruídos pelo óxido de cobalto. As aluminas produzidas com cloreto de alumínio possuem área superficial específica e volume de poros menores do que as produzidas com isopropóxido de alumínio. Após a impregnação com cobalto também há a diminuição do volume de mesoporos e da área superficial específica dos catalisadores Co/CIPEO800.

Tabela 12. Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores de cobalto após calcinação a 450 °C.

Suportes	V_{meso} (cm^3g^{-1})	D_{meso} (nm)	A_{BET} (m^2g^{-1})	Catalisadores	V_{meso} (cm^3g^{-1})	D_{meso} (nm)	A_{BET} (m^2g^{-1})
Pr^iPEO 800	3,0	20	490	Co/ Pr^iPEO 800	1,4	12,5	362
Pr^iPPO 800	1,4	10,1	370	Co/ Pr^iPPO 800	1,2	10,6	328
CIPEO	0,8	5	252	Co/CIPEO800	0,57	5	237

Os difratogramas de raios X dos suportes e do catalisador suportado na alumina produzida por cloreto de alumínio (CIPEO) são apresentados na Figura 72. A alumina CIPEO calcinada a 600 °C antes da impregnação possui estrutura amorfa e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formada apenas a 800 °C. Antes da impregnação observamos os padrões cristalinos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baixa cristalinidade para a amostra CIPEO 800 °C. Após a impregnação com cobalto é possível observar os padrões correspondentes a estruturas do tipo espinélio como Co_3O_4 e/ou CoAl_2O_4 . O tamanho dos cristalitos de cobalto estimado pela equação de Scherrer foi de 11 nm.

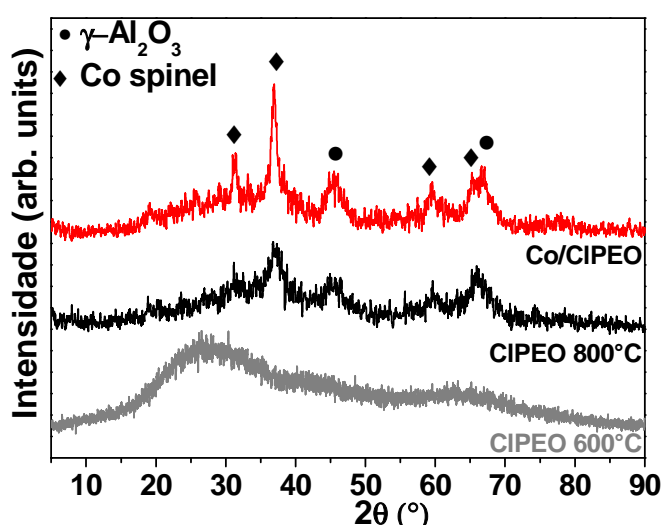


Figura 72. Difratogramas de raios X do suporte calcinado a 600 ° e 800 °C e do catalisador de cobalto suportado na alumina CIPEO re-calcinado a 450 °C.

A Figura 73 apresenta os padrões de difração de raios-X para os suportes PrⁱPEO e PrⁱPPO calcinados a 800 °C e os catalisadores de cobalto re-calcinados a 450 °C. Os padrões indicam que mesmo após calcinação a 800 °C a fase de alumina ainda é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O tamanho dos cristalitos de cobalto foram estimados pela equação de Scherrer usando o pico 311, obtendo os seguintes resultados 11 e 10 nm para os catalisadores Co/PrⁱPEO800 e Co/PrⁱPPO800, respectivamente. Apesar dos suportes calcinados a 800 °C possuírem menor área superficial específica do que os calcinados a 600 °C, as partículas de cobalto suportado são menores. Esse fato pode resultar do crescimento limitado pelo tamanho dos poros do suporte, que deve ter um

papel relevante quando maior quantidade de cobalto ficar distribuído no interior dos poros.

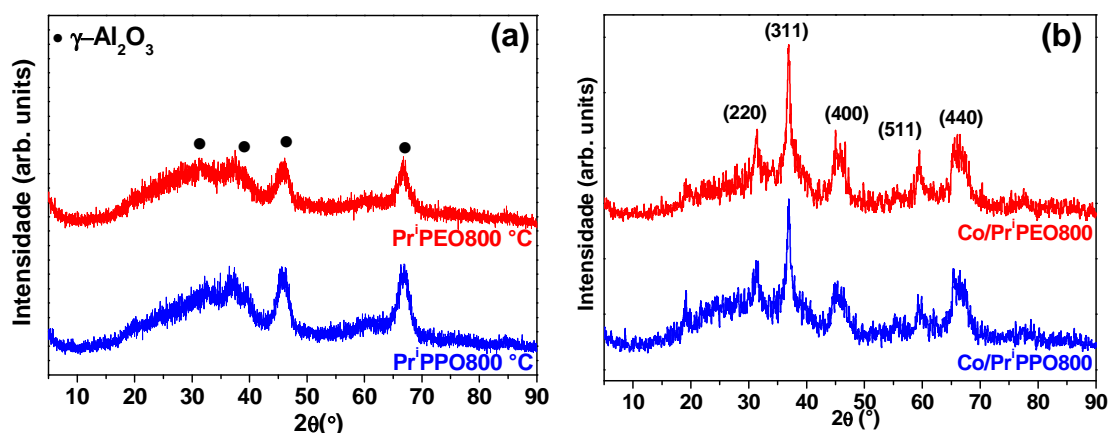


Figura 73. Difratogramas de raios X (a) dos suportes calcinados a 800 °C e (b) dos catalisadores de cobalto suportados e re-calcinados a 450 °C.

A composição dos catalisadores de cobalto re-calcinados a 450 °C foi determinada por XAS. Os espectros de XANES dos catalisadores recém-calcinados mostram novamente que a composição é dependente do suporte (Figura 74). Os catalisadores suportados nas aluminas produzidas com isopropóxido de alumínio calcinadas a 800 °C são constituídos por menor quantidade de CoAl_2O_4 (Tabela 13) apresentando uma diminuição de 13 e 11 % para os catalisadores Co/Pr'PEO800 e Co/Pr'PPO800, respectivamente quando comparados aos suportados em aluminas calcinadas a 600 °C (Figura IV.3.3a).

O espectro de XANES do catalisador Co/CIPEO 600 °C e 800 °C é apresentado na Figura 74b. A especiação das fases de cobalto é apresentada na Tabela 13, como observamos nos estudos anteriores a estrutura da alumina tem um grande efeito na formação de compostos CoAl_2O_4 . Quando a impregnação com cobalto foi realizada em uma alumina com estrutura amorfa (CIPEO 600 °C) ocorreu a formação majoritária de CoAl_2O_4 (80 %). Já na mesma alumina, porém calcinada a 800 °C com estrutura cristalina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a quantidade de CoAl_2O_4 formada foi de apenas 15 %. Desta maneira a calcinação do suporte de alumina a uma temperatura mais elevada antes da impregnação eleva a cristalinidade da alumina e tem um efeito positivo na diminuição da formação de CoAl_2O_4 .

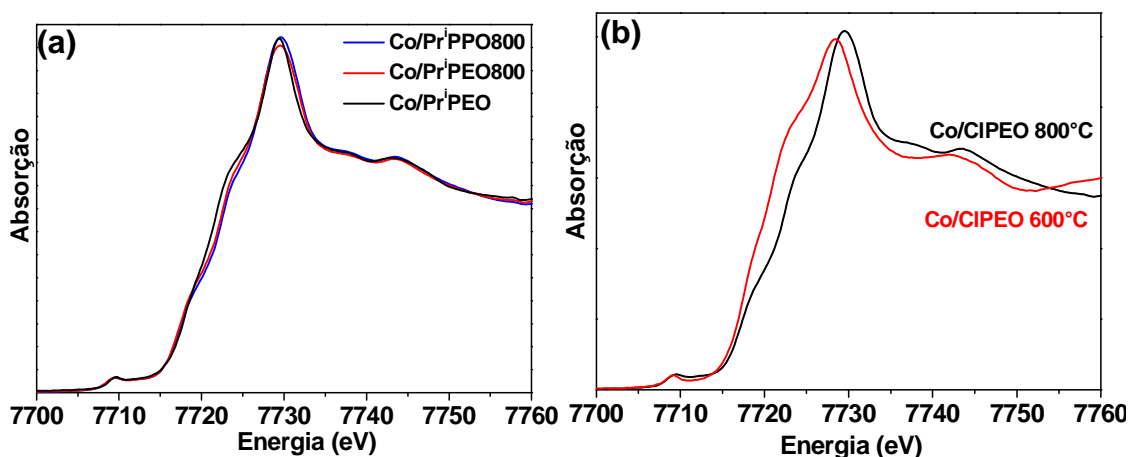


Figura 74. Espectros de XANES dos catalisadores (a) suportados em aluminas produzidas com isopropóxido de alumínio e (b) cloreto de alumínio.

Tabela 13. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas.

	Co_3O_4	CoAl_2O_4
Co/PrPEO	74 %	26 %
Co/PrPEO 800	87 %	13 %
Co/PrPPO 800	94 %	6 %
Co/CIPEO800	85 %	15 %

Para entender melhor influência da temperatura de calcinação nas propriedades dos suportes um estudo comparativo entre a alumina PrⁱPEO calcinada a 600 ° e a PrⁱPEO800 calcinada a 800 °C foi realizado. Os espectros de XANES na borda K do Al para os suportes calcinados a 800 °C são apresentados na Figura 75a. Nos suportes PrⁱPPO e PrⁱPEO observamos a diminuição da intensidade das ressonâncias características dos sítios octaédricos em 1568,6 e 1571,7 eV quando comparado ao suporte calcinado a 600 °C (PrⁱPEO 600°C). Os espectros de ²⁷Al RMN das aluminas PrⁱPEO calcinadas a 600 °C (PrⁱPEO) e 800 °C (PrⁱPEO800) são apresentados na Figura 75b. Para ambas as aluminas são observados os sinais referentes a Al^{VI} (~9ppm) e Al^{IV} (~67 ppm). A população relativa dos sítios Al^{VI} e Al^{IV} muda com a temperatura de calcinação da alumina. Ocorreu a diminuição da quantidade de sítios Al^{VI} com o aumento da temperatura de calcinação (Tabela 14). Esse fato juntamente com a diminuição na formação do espinélio CoAl₂O₄ indicam que os sítios Al^{VI} podem facilitar a migração dos íons Co na rede da alumina levando a formação de CoAl₂O₄.^{101, 102}

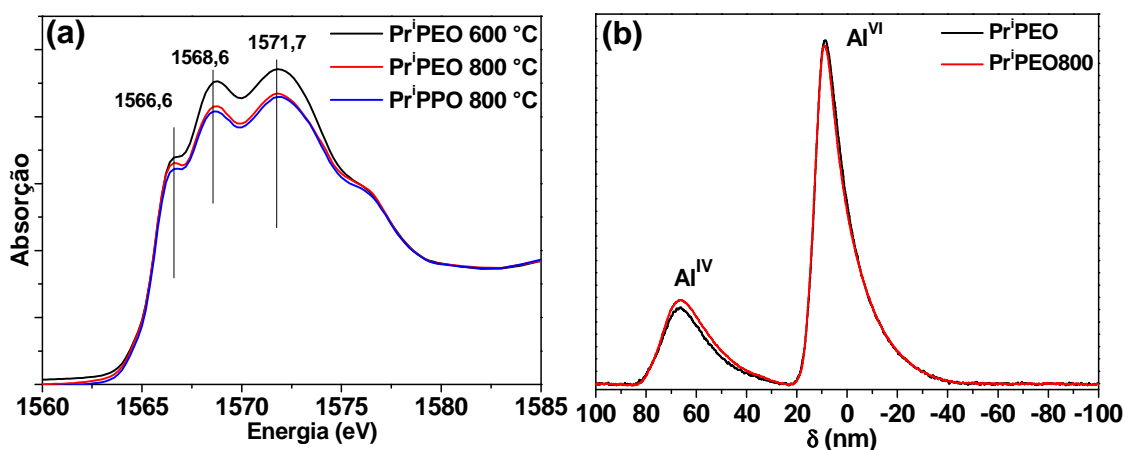


Figura 75. (a) Espectro de XANES na borda K do Al e (b) RMN dos suportes de Al_2O_3 calcinados a 600 e 800 °C.

Tabela 14. Distribuição relativa das espécies de Al determinada por RMN.

Amostras	Distribuição relativa (%)	
	Al^{IV}	Al^{VI}
PrPEO	22	78
PrPEO800	25	75

Conforme relatado na seção IV.2, outra propriedade que influencia a formação de CoAl_2O_4 é a quantidade de grupos hidroxilas nas aluminas. Com o aumento da temperatura de calcinação é esperado uma diminuição da quantidade de grupos hidroxilas. Para investigar a influência da temperatura de calcinação foram comparados os resultados das análises de XPS e TG para a alumina PrPEO calcinada a 600 e 800 °C (Tabela 15). O espectro de XPS do O 1s da alumina é apresentado na Figura 76 e a proporção entre O/Al e OH/ Al_2O_3 são apresentadas na Tabela 15. A intensidade do sinal de XPS correspondente aos grupos OH comparado ao sinal da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é menor para a alumina PrPEO800, confirmando a diminuição da quantidade de hidroxilas com o aumento da temperatura de calcinação.

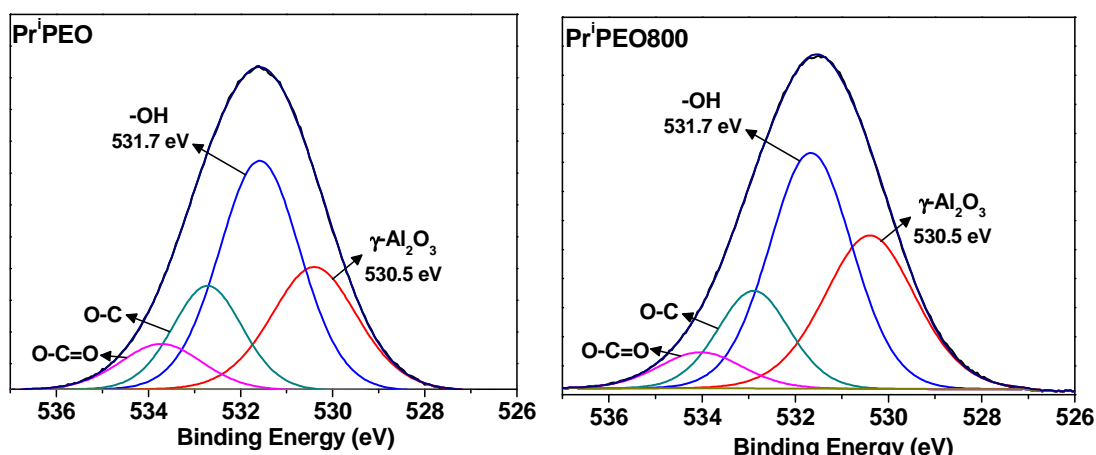


Figura 76. Espectros O 1s dos suportes de alumina.

Tabela 15. Proporção entre O/Al e OH/Al₂O₃ determinadas por XPS e perda de massa calculada a partir das curvas termogravimétricas.

Alumina	XPS		TG
	O/Al	O 1s OH/Al ₂ O ₃	Perda de massa (%) (290 – 1000 °C)
Pr ⁱ PEO	1,8	1,73	7,1
Pr ⁱ PEO800	1,8	1,38	4,5

As curvas termogravimétricas dos suportes calcinados a 600 e 800 °C são apresentadas na Figura 77. Observamos claramente uma grande diminuição dos eventos de perda de massa acima de 290 °C, correspondentes a desidroxilação da γ -Al₂O₃,³ com o aumento da temperatura de calcinação. Os resultados obtidos na comparação da alumina PrⁱPEO calcinada a diferentes temperaturas são consistentes com as mudanças nas tendência de formação de CoAl₂O₄ observada na comparação das aluminas PrⁱPEO e PrⁱPPO (vide seção IV.2). Por outro lado, partindo da mesma alumina (PrⁱPEO) e mudando apenas a temperatura de calcinação as principais mudanças observadas foram diminuição da quantidade de sítios Al^{VI} e dos grupos hidroxilas. Esses dois fatores são aparentemente determinantes na inibição da formação de espécies indesejadas de cobalto (CoAl₂O₄).

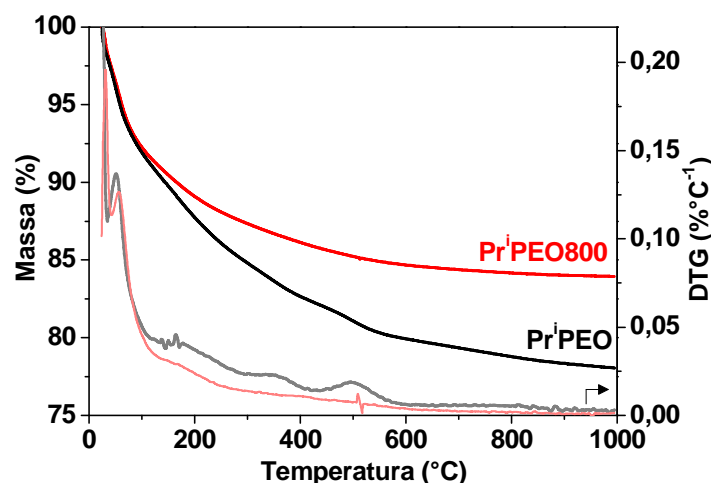


Figura 77. Curvas termogravimétricas e suas derivadas para as aluminas PrPEO após tratamento térmico a 600 e 800 °C.

IV.4 Conclusões do Capítulo IV

As propriedades das aluminas tem grande impacto sobre catalisadores de cobalto. A estrutura da alumina tem um papel determinante sobre a formação do espinélio CoAl_2O_4 . Os sítios Al^{VI} podem facilitar a migração dos íons Co na rede da alumina levando a formação de CoAl_2O_4 . Outra propriedade da alumina que influencia a formação de CoAl_2O_4 é a quantidade de grupos hidroxilas. As hidroxilas podem atuar como sítios receptores dos íons metálicos e mediadores da forte interação entre metal-suporte. A cristalinidade do suporte também é um parâmetro importante, a alumina com estrutura amorfa (CIPEO 600 °C) favorece a formação de CoAl_2O_4 e este se torna a fase majoritária. Essas propriedades influenciam a interação metal-suporte desde a etapa de impregnação e secagem, durante essas etapas pode ocorrer a formação de hidróxidos duplos lamelares (HDL) entre os íons Al^{3+} lixiviados do suporte e os íons Co^{2+} . As aluminas mais reativas apresentam maior quantidade de HDL após a secagem e consequentemente maior quantidade de CoAl_2O_4 . O aumento da temperatura de calcinação do suporte altera as propriedades das aluminas, aumenta a cristalinidade, diminui a quantidade de hidroxilas e sítios Al^{VI} o que consequentemente minimiza a formação de CoAl_2O_4 . Na Figura IV.4.1 estão sumarizados as diferentes composições em termos de Co_3O_4 e CoAl_2O_4 para as diferentes aluminas estudadas como suporte de catalisadores de cobalto. Independente da temperatura de calcinação do suporte, a quantidade de CoAl_2O_4 é maior para as aluminas $\text{PEO} > \text{PPO} > \text{COM}$.

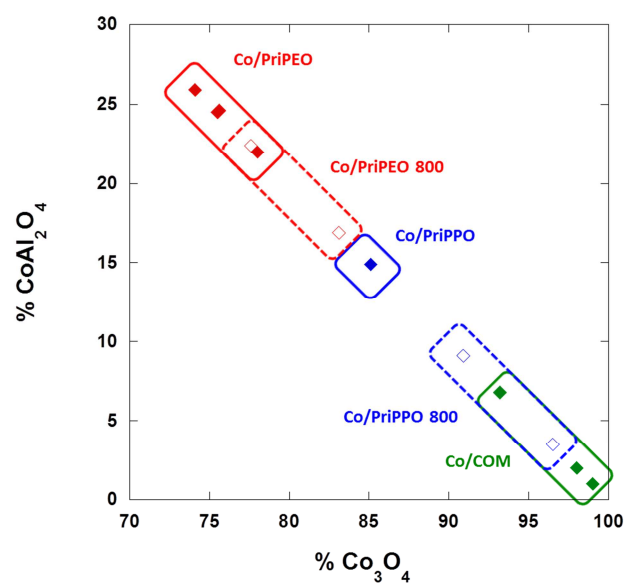


Figura 78. Composição dos catalisadores recém-calcinados, suportados em diferentes aluminas.

Capítulo V. Estudos por XAS *in situ* e operando durante a reforma de etanol

V.1 Introdução do Capítulo V

Neste capítulo serão apresentados os estudos *in situ* durante a ativação dos catalisadores e *operando* durante a reação de reforma de etanol para os diferentes catalisadores. Nesta etapa buscou-se compreender os parâmetros que regem a atividade e a estabilidade dos catalisadores durante a reação de reforma de etanol. Foram analisados os diferentes catalisadores caracterizados no Capítulo IV, a temperatura de re-calcinação do catalisador após a impregnação com cobalto, o tempo e a temperatura de redução, a estabilidade e regeneração dos catalisadores.

V.2 Influência da temperatura de calcinação do catalisador

Para estudar a influência da temperatura de calcinação do catalisador após a impregnação com nitrato de cobalto, o catalisador suportado na alumina produzida a partir do isopropóxido de alumínio (PrⁱPEO-0,05) Co/PrⁱPEO foi re-calcinado nas temperaturas de 450 e 600 °C. As caracterizações do catalisador Co/PrⁱPEO apresentadas no Capítulo IV são referentes ao catalisador re-calcinado a 450 °C.

Os catalisadores re-calcinados a diferentes temperaturas após impregnação não apresentaram diferenças significativas de área superficial específica e na estrutura mesoporosa (Tabela 16).

Tabela 16. Propriedades texturais do suporte de alumina e dos catalisadores de cobalto re-calcinados a diferentes temperaturas.

Amostras	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _{meso} (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)
Pr ⁱ PEO	3,3	15,1	655
Co/Pr ⁱ PEO 450 °C	1,6	14,8	461
Co/Pr ⁱ PEO 600 °C	1,7	14,3	476

A Figura 79 apresenta os padrões de difração de raios X para a alumina e os catalisadores de cobalto. O tamanho dos cristalitos de cobalto estimados pela equação de Scherrer foram 13 e 14 nm para os catalisadores re-calcinados a 450 e 600 °C respectivamente. A temperatura de calcinação parece não afetar drasticamente o tamanho dos cristalitos de óxido de cobalto.

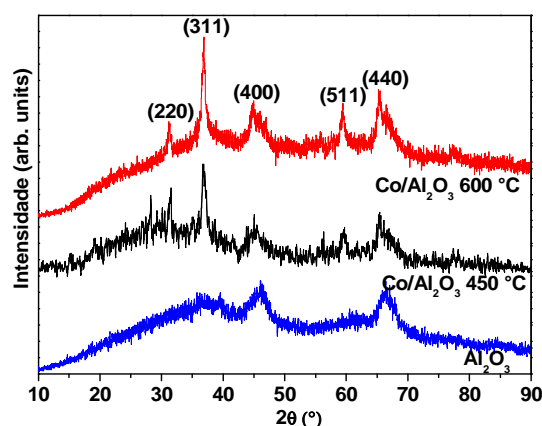


Figura 79. Padrões DRX da alumina e dos catalisadores Co/PrPEO 450 e 600 °C.

A especiação das espécies de cobalto foi determinada durante a ativação dos catalisadores a 450 °C sob H₂ por Quick-XAS. Os espectros coletados durante a ativação são mostrados na Figura 80. Durante a rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 450 °C (curvas azuis da Figura V.2.2) o deslocamento da borda de absorção para baixas energias e o aumento da intensidade da linha branca é consistente com a redução de cobalto trivalente da estrutura Co₃O₄ (Co²⁺Co³⁺₂O₄) para cobalto divalente formando CoO de acordo com a Reação 25. Durante o tratamento isotérmico a 450 °C (curvas pretas Figura V.2.2) a diminuição da intensidade da linha branca e o aumento do “ombro” localizado na borda de absorção correspondem a redução da fase CoO para Co⁰ de acordo com a Reação 26.¹¹⁴

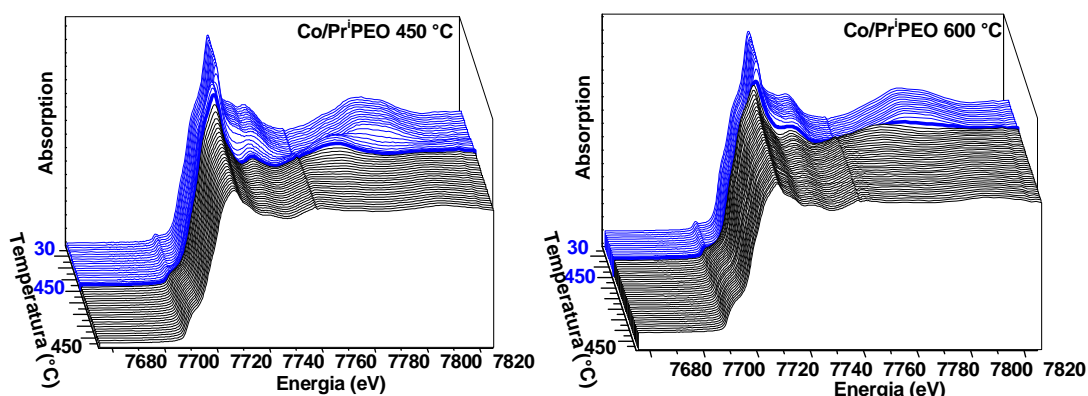
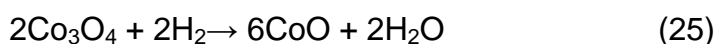


Figura 80. Espectros XANES coletados durante a ativação dos catalisadores re-calcinados a 450 e 600 °C.

Esta parte do trabalho foi realizada no começo da tese, nós determinamos a especiação das fases de cobalto a partir das referências Co_3O_4 , CoO , Co e CoAl_2O_4 maciças. Esses resultados foram publicados na *Catalysis Today* 229 (2014) 88–94¹¹⁵ na próxima seção vamos compará-los aos resultados obtidos neste primeiro estudo com os obtidos considerando as fases determinadas por MCR-ALS.

A especiação das fases de cobalto durante a ativação determinada por combinação linear usando espectros de referências relevantes Co_3O_4 , CoO , Co e CoAl_2O_4 é apresentada na Figura 81. A elevada temperatura necessária para a redução das espécies Co_3O_4 e a formação de maior quantidade de CoAl_2O_4 no catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ 600 °C evidenciam a forte interação entre as espécies de cobalto e o suporte de alumina. Essa forte interação leva a difusão dos íons Co^{2+} no suporte ocupando as vacâncias presentes na Al_2O_3 formando CoAl_2O_4 .⁴⁷ Além disso também observamos diferenças na temperatura em que as reações (1) e (2) ocorrem para os diferentes catalisadores. No catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ 600 °C a redução começa apenas durante o patamar isotérmico a 450 °C enquanto no catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ 450 °C a redução das espécies Co_3O_4 ocorre em temperaturas menores 300 °C. A maior concentração da fase CoO no catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ 450 °C também reflete a interação mais fraca entre o cobalto e o suporte.⁵⁷

No fim do tratamento de redução a quantidade de cobalto reduzido (Co^0) é praticamente a mesma para ambos catalisadores (~ 62-63 %), independente da temperatura de calcinação dos catalisadores (Tabela 17). Observando o perfil da espécie Co^0 no catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ 450°C (Figura 81) parece que a formação de Co^0 ainda não atingiu um patamar e que o aumento do tempo da redução poderia levar a maior quantidade de Co^0 . Para aumentar a porcentagem de Co^0 o tempo do tratamento de redução foi aumentado de 2 para 8 h para o catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ 450°C. Porém, com o aumento do tempo do processo de redução, a quantidade de Co^0 obtida foi apenas de 68 % (o aumento de 6h no tratamento de redução aumentou em apenas 6% a quantidade de Co^0) indicando que após 2h de redução as espécies de cobalto remanescente são difíceis de serem reduzidas.

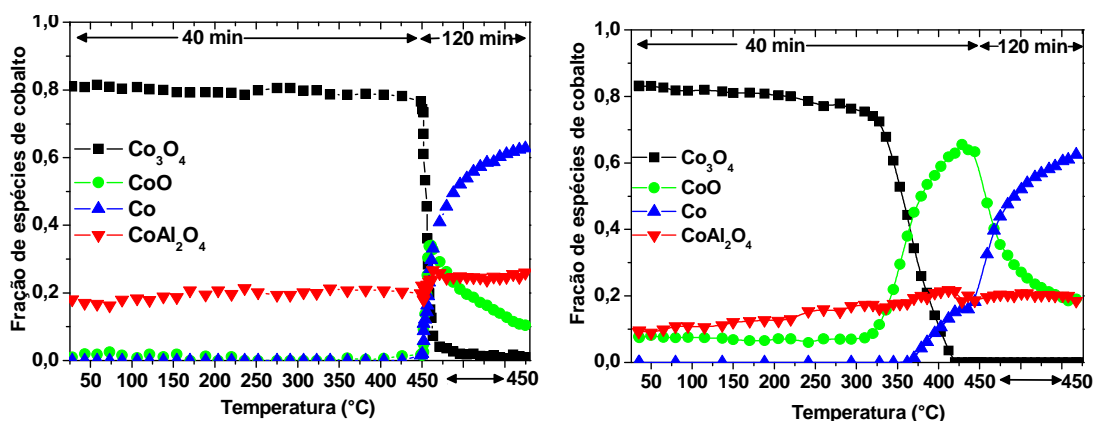


Figura 81. Especificação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES durante a ativação dos catalisadores Co/PrPEO 600°C (esquerda) e Co/PrPEO 450 °C (direita).

Tabela 17. Especificação das fases de cobalto determinada por combinação linear dos espectros de XANES para os catalisadores re-calcinados a diferentes temperaturas.

	Co/PrPEO 450°C	Co/PrPEO 600°C
Calcinado	83% Co_3O_4 9% CoAl_2O_4 8% CoO	81% Co_3O_4 18% CoAl_2O_4 1 % CoO
Reduzido sob H_2 2h a 450°C	62.5 % Co^0 18.5 % CoAl_2O_4 (+ 9.5%) 19 % CoO (+ 11%)	63 % Co^0 27 % CoAl_2O_4 (+ 10%) 10 % CoO (+ 9%)
Reduzido sob H_2 8h a 450°C	68.5 % Co^0 21 % CoAl_2O_4 10.5 % CoO	

A presença da espécie CoO nos catalisadores calcinados é discutível, pois como apresentado no Capítulo II e IV as espécies determinadas para esses catalisadores por MCR-ALS foram apenas Co_3O_4 e CoAl_2O_4 . A presença de CoO nesses catalisadores calcinados pode ser resultado de um artefato associado ao uso das referências comerciais que possuem estrutura diferente dos catalisadores. A estimativa das porcentagens das fases de cobalto utilizando referências comerciais apresenta uma incerteza que pode alterar os resultados. Porém, a variação dos perfis de concentrações com temperatura não é alterada, na próxima seção (V.3) será apresentada a combinação linear feita a partir dos componentes determinados por MCR-ALS para a amostra Co/PrPEO 450 °C (Figura 91).

A Figura 82 apresenta o perfil de H_2 -TPR para os catalisadores Co/PrPEO re-calcinados a 450 e 600 °C que apresentam a sequência típica de

redução do Co_3O_4 . Os perfis apresentam três picos de consumo de H_2 : a baixa, média e elevada temperatura. Os picos em baixa temperatura são atribuídos a redução parcial de Co_3O_4 a CoO , em temperatura média os picos são relacionados com a redução de CoO a Co^0 . Os picos em elevadas temperaturas (800 °C) são normalmente atribuídos a redução de CoAl_2O_4 . A temperatura dos picos de consumo de H_2 é dependente da temperatura de calcinação dos catalisadores, o primeiro pico de redução é deslocado para maiores temperaturas para o catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ 600 °C. De acordo com alguns relatos da literatura, a redução de óxidos de cobalto é mais difícil em catalisadores calcinados a temperaturas elevadas.⁶² Os resultados de TPR estão de acordos os de XANES, as espécies de cobalto são mais difíceis de serem reduzidas no catalisador re-calcinado em maior temperatura e a redução começa apenas durante o patamar a 450 °C. Porém é importante notar que os experimentos de TPR foram realizados com uma mistura de 10% H_2/Ar enquanto nos experimentos de XANES foi utilizado H_2 puro. Como esperado a redução das espécies de cobalto ocorre em menores temperaturas quando foi utilizado H_2 puro (XANES). Então os resultados de TPR permitem apenas uma comparação qualitativa com os resultados de XANES.

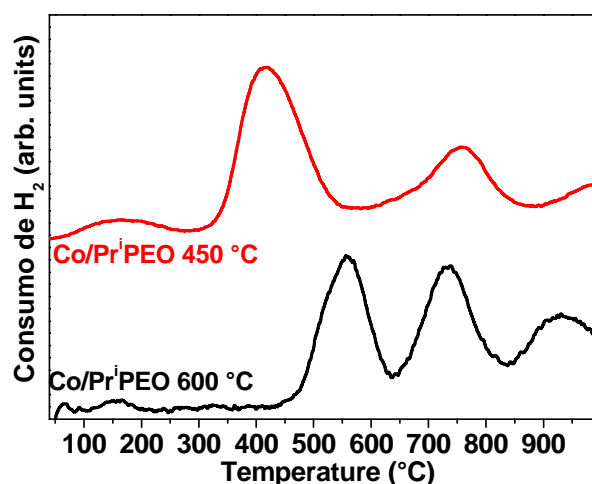


Figura 82. Perfil TPR dos catalisadores $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ re-calcinados a 450 e 600 °C.

A atividade catalítica foi analisada imediatamente após a ativação. A comparação da conversão de etanol para os diferentes catalisadores sob condições racionais com patamares de 1h nas temperaturas de 400, 450, 500,

550 e 580 °C é mostrada na Figura 83a. Durante a temperatura inicial de 400 °C ambos catalisadores exibem baixa atividade. Em temperaturas elevadas de reação (580 °C), 95 % do etanol foi convertido pelo catalisador Co/PrⁱPEO 600 °C. Embora esse catalisador apresente elevada conversão de etanol a seletividade para hidrogênio é menor do que para o catalisador Co/PrⁱPEO 450 °C, como observado por espectroscopia de Raman (Figura 83b) e por espectrometria de massas (Figura 84). Para o catalisador Co/PrⁱPEO 600 °C é observada a diminuição na conversão do etanol indicando um processo de desativação, a cada temperatura da reação isotérmica. Apesar do catalisador Co/PrⁱPEO 450 °C apresentar menor conversão de etanol, esse catalisador é mais estável em temperaturas inferiores a 550 °C, com valores de conversão constante durante as reações isotérmicas.

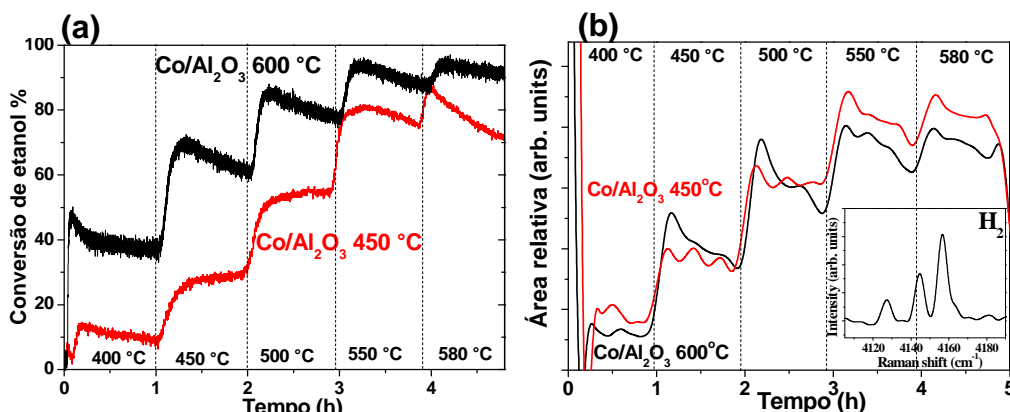


Figura 83. (a) Conversão de etanol monitorada por espectrometria de massas e (b) produção de hidrogênio monitorada por espectroscopia de Raman.

Para ambos os catalisadores foram produzidas misturas gasosas contendo H₂ em maiores proporções e quantidades menores de CH₄, CO₂, C₂H₄ e CH₃CHO (Figura 84). A reação feita apenas com o suporte (alumina pura) revelou que o único produto formado foi o etileno (C₂H₄), resultante da desidratação do etanol sobre os sítios ácidos de alumina. A análise da distribuição dos produtos nos catalisadores de cobalto (H₂, CO₂ e CH₄) indica que a reação começa com elevada desidrogenação e elevada capacidade de quebra das ligações C-C.¹¹⁶ A composição dos gases produzidos analisada por espectrometria de massas evidencia que o catalisador calcinado a 450 °C é mais eficiente para a conversão de etanol em hidrogênio com uma

concentração de H_2 praticamente constante em cada patamar isotérmico entre 450 e 580 °C.

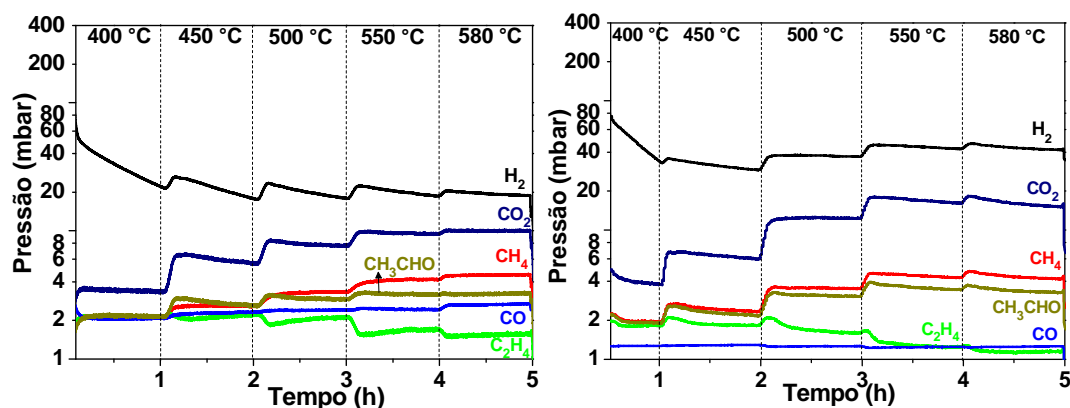


Figura 84. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol monitorada por espectrometria de massas (esquerda) catalisador Co/PrPEO 600 °C e (direita) Co/PrPEO 450 °C.

Muitos relatos na literatura indicam que o principal mecanismo de desativação para catalisadores de cobalto na ESR é a deposição de carbono, formação de coque.^{58, 117} A principal reação que contribui para a formação de coque é a desidratação do etanol que produz etileno, seguido de polimerização do etileno levando a formação de coque.⁵⁹ A elevada seletividade a etileno pode ser um indicativo de cobertura deficiente da superfície da alumina por espécies de cobalto levando a maior exposição dos sítios ácido da alumina em que ocorre a formação do etileno.

Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de Raman após as sucessivas reações isotérmicas (Figura 85). No espectro de Raman a presença de duas bandas largas, a banda D localizada em torno de 1300-1350 cm^{-1} e a banda G localizada em torno de 1590-1610 cm^{-1} evidenciam a deposição de coque na superfície de ambos os catalisadores. A transição de uma estrutura desordenada para uma estrutura mais ordenada do tipo gráfrica é caracterizada por uma diminuição da banda D e um aumento na intensidade da banda G. Esse aumento de ordenação pode também ser interpretado como o aumento do tamanho dos domínios gráficos. A razão entre a intensidade das bandas D e G também pode fornecer informações sobre o grau de ordenação das estruturas de carbono que desativam o catalisador. Menor a razão D/G maior é a ordenação das espécies de carbono do tipo gráfico. A

posição da banda G também é um indicador do aumento de ordenação gráfica para as amostras em que a banda G é localizada em 1610 cm^{-1} .¹¹⁸ Os espectros Raman do coque depositado nos catalisadores Co/PrⁱPEO 450 °C e Co/PrⁱPEO 600 °C são semelhantes com as bandas D e G localizadas respectivamente à 1320 e 1590 cm^{-1} e uma razão D/G de 1,1 o que demonstra uma estrutura relativamente ordenada.

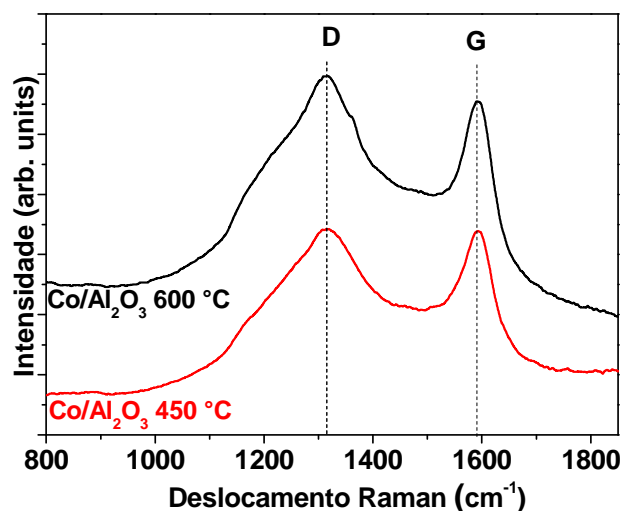


Figura 85. Espectros Raman dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.

Na Figura 86 é apresentada a micrografia do catalisador Co/PrⁱPEO 600 °C após a reação, podemos observar a deposição de carbono na forma de filamentos. A análise termogravimétrica indica maior perda de massa relacionada a eliminação de carbono para o catalisador Co/PrⁱPEO 600 °C (Figura 86b). É interessante notar que este catalisador tem menor quantidade de CoO no final do processo de ativação. A presença de cobalto divalente (CoO) na superfície do suporte é benéfica para evitar o envenenamento da superfície por formação de coque, promovendo a oxidação do carbono depositado.⁵⁷ Assim, não só a exposição de sítios ácidos, mas também a natureza das espécies de cobalto e a sua interação com o suporte desempenham um papel importante no processo de desativação.⁶⁰

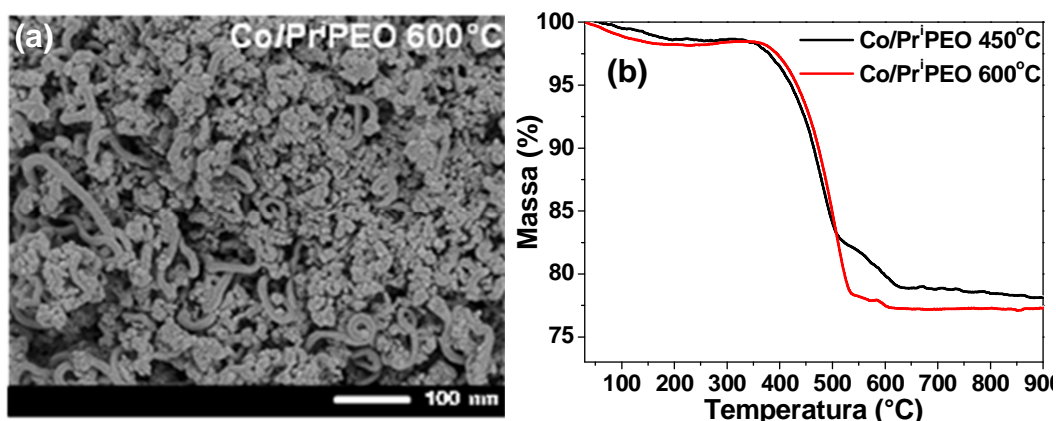


Figura 86. (a) Micrografia e (b) curva termogravimétrica dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.

Para aprofundar os estudos dos fatores que afetam a desativação do catalisador, foram examinadas as espécies de cobalto determinadas a partir dos espectros de XANES registrados em *operando* durante a reação ESR para o catalisador re-calcinado a 450 °C (Figura 87). Durante a reação a 400 °C foi observada uma ligeira re-oxidação de cobalto metálico Co^0 (~3%) caracterizada pelo aumento da intensidade da linha branca (Figura 88). Esta ligeira re-oxidação é acompanhada pela diminuição da conversão do etanol. Este fenômeno está de acordo com estudos que propõem que a desativação do catalisador de cobalto pode ser causada pela oxidação dos sítios ativos de Co^0 .⁶⁰ Durante a reação de 450 a 500 °C não foi observada a re-oxidação do Co^0 e a proporção das espécies de cobalto é praticamente constante. A atividade dos catalisadores permanece quase invariável quando o balanço entre as espécies $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ é constante.

O aumento da temperatura da reação acima de 500 °C promove a redução do cobalto devido a importante formação de H_2 na ESR e em seguida modifica o estado de equilíbrio entre a relação $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. A medida que a concentração de espécies divalentes diminui através da redução do Co^{2+} pelo H_2 formado durante a ESR, observamos a desativação do catalisador (Figura 87). Esse fenômeno está de acordo com relatos da literatura. Avila-Neto e colaboradores⁵⁷ estudaram catalisadores de cobalto suportados em alumina em atmosferas oxidantes (O_2 , H_2O) levando a diferentes proporções $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. Foi observado que a deposição de carbono nos catalisadores está relacionada com o balanço $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. A quantidade de CoAl_2O_4 é praticamente constante

durante a reação indicando que como esperado essa espécie não participa nem da reação nem da desativação do catalisador.

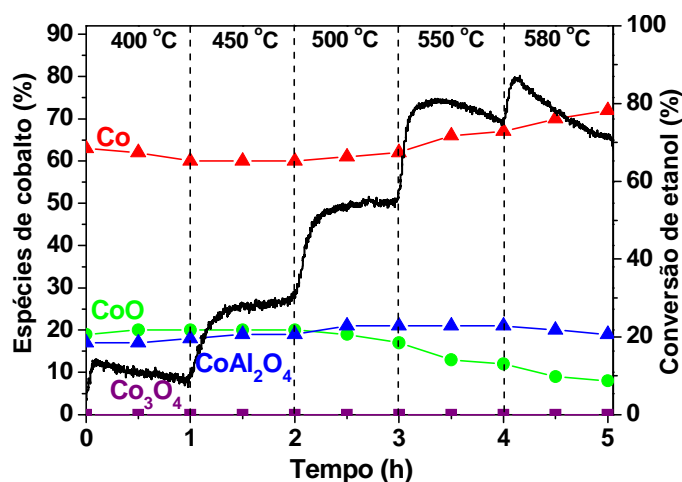


Figura 87. Correlação entre a conversão de etanol e a especiação de cobalto durante a ESR para o catalisador Co/PrPEO 450°C.

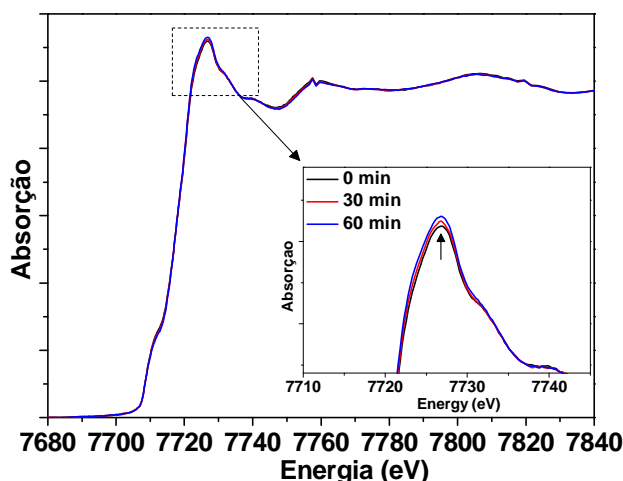


Figura 88. Espectros de XANES do catalisador Co/PrPEO 450 °C durante a ESR a 400 °C. Inserção: ampliação do máximo da linha branca.

Os catalisadores re-calcinados a diferentes temperaturas possuem propriedades equivalentes, como as propriedades texturais, a quantidade de Co^0 ao final da ativação (~63%) e tamanho das partículas metálicas (estimados pelos ajustes de EXAFS apresentados na Tabela 18), porém a proporção $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ é diferente. O balanço entre $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ao final da ativação é determinante na desativação do catalisador e na estabilidade. Nossos resultados evidenciam que quando a proporção molar de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ é em torno de 1/3 equilibra as etapas de conversão do etanol e promove a oxidação do carbono depositado, resultando em um catalisador estável. Quando a

proporção molar de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ diminui, 1/6 no catalisador calcinado a 600 °C, não ocorre a limpeza rápida da superfície do catalisador devido a oxidação do C^* durante a ESR.

Tabela 18. Parâmetros estruturais determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Co e de uma folha de Co metálico ($S_0^2 = 0.74$).

Amostras	Path	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R _F (%)
Referência(folha de Co)	Co-Co	12	2,50	0,006	0,06
Co/Pr ⁱ PEO 450°C	Co-Co	5,6	2,46	0,014	0,24
	Co-O	2,0	1,97	0,014	
	Co-Co	2,3	2,98	0,016	
Co/Pr ⁱ PEO 600°C	Co-Co	5,5	2,48	0,014	0,24
	Co-O	1,8	1,96	0,011	
	Co-Co	1,2	3,02	0,001	

*N, R e σ são o número de coordenação, a distância e o fator de Debye-Waller respectivamente. O fator de confiabilidade é dado por um sistema de ponderação k^3 restrito para a faixa de R de 1,0 a 3,0 Å. Precisoões típicas de N, R e σ são 10 %, 1 % e 20 % respectivamente.

O papel do balanço $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ em catalisadores de cobalto na seletividade da reação de reforma do etanol não é uma questão completamente resolvida.¹¹⁹ Para catalisadores Co/ZnO Llorca e colaboradores¹²⁰ evidenciaram a presença de Co^0 e Co^{2+} no catalisador ativo na ESR. Os autores propõe a formação de um sistema redox ativo através de interação redox do metal-suporte. Martono e colaboradores⁴⁸ tem demonstrado que as fases de cobalto parcialmente oxidadas também são formadas através da reação de partículas de cobalto com os suportes redutíveis de CeO_2 e ZnO . Eles relataram que os catalisadores Co/ CeO_2 e Co/ZnO possuem ambas as espécies Co^0 e Co^{2+} e essas são ativas na desidrogenação oxidativa do etanol em acetaldeído propondo que o suporte fornece o oxigênio necessário para essa reação. No nosso estudo o suporte de alumina não é conhecido pela mobilidade de oxigênio então a contribuição do suporte para a formação de Co^{2+} não é relevante. No entanto como discutido nos trabalhos apresentados anteriormente parece que a presença da espécie Co^{2+} desempenha um papel importante na seletividade de acetaldeído através da desidrogenação do etanol, visto que maior seletividade a acetaldeído é observada no catalisador com maior balanço $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ (catalisador calcinado a 450 °C) (Figura 84). O aumento da fração de acetaldeído é seguido por um aumento de CH_4 , o qual

pode indicar que o CH_4 seja formado principalmente da decomposição do acetaldeído.⁵⁹ Como esperado o catalisador com menor balanço $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ (catalisador calcinado a 600 °C) apresenta menor quantidade de acetaldeído e CH_4 nas mesmas temperaturas de reação. A estabilidade do catalisador é provavelmente a questão mais importante durante a reação de reforma de etanol. A diminuição na produção de H_2 durante a reação a 550 e 580 °C (Figura 84) pode ser devido a desativação do catalisador por deposição de coque e também por consumo de parte do H_2 produzido para a regeneração das partículas metálicas de cobalto através da redução das espécies Co^{2+} (Figura 87.). As condições ótimas para a utilização do catalisador calcinado a 450 °C são em temperaturas de reação mais baixas ($T < 550$ °C) nas quais o catalisador apresenta maior estabilidade e seletividade a H_2 .

V.3 Aluminas derivadas do isopropóxido de alumínio

Os catalisadores preparados por impregnação de cobalto nas aluminas porosas produzidas pelo processo sol-gel ($\text{Pr}^i\text{PEO}-0,05$ e $\text{Pr}^i\text{PPO}-0,05$) e em uma alumina comercial (COM) caracterizados no Capítulo IV foram testados na reação de reforma de etanol. Antes da impregnação com cobalto as aluminas foram calcinadas a 600 °C e após a impregnação foram re-calcinadas a 450 °C.

Os espectros coletados durante a ativação sob H_2 são mostrados na Figura 89. Durante a rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 450 °C (curvas azuis da Figura 89) as alterações nos espectros de XANES consistentem com a redução de cobalto trivalente da estrutura Co_3O_4 para cobalto divalente formando CoO . Durante o tratamento isotérmico a 450 °C (curvas pretas Figura 89) ocorre a redução da fase CoO para Co^0 . Podemos observar uma diferença significativa na intensidade da linha branca ao final da redução o que indica que foram obtidas diferentes quantidade de Co^0 para os diferentes suportes.

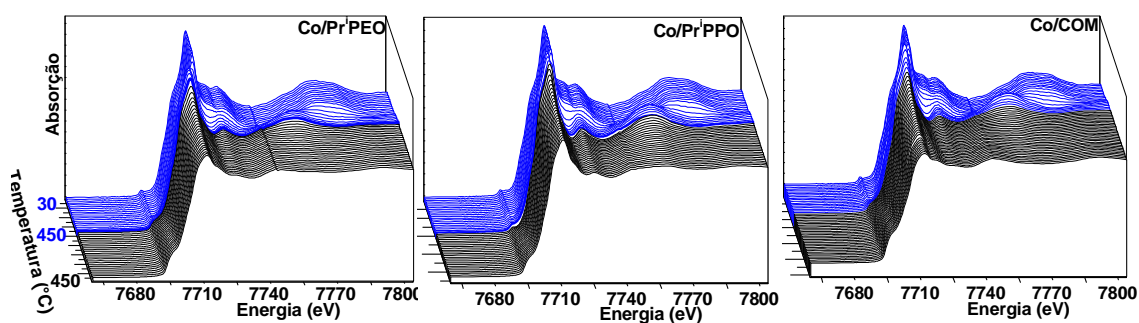


Figura 89. Espectros XANES coletados durante a ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas.

A especiação de cobalto durante a ativação foi feita através da combinação linear. Os resultados da especiação de cobalto apresentados na seção anterior (V.2) foram calculados por combinação linear de espectros de referências comerciais de cobalto (Co, CoO, Co₃O₄ e CoAl₂O₄). Porém essas referências de cobalto se tratam de compostos comerciais maciços para as quais os espectros de XANES são muito estruturados devido à ordem de longo alcance destes compostos e os catalisadores produzidos nesse trabalho são nanopartículas de cobalto em que a cristalinidade não é idêntica as fases maciças. Na Figura 90a é apresentada a combinação linear calculada a partir dos espectros das referências, observamos que o espectro calculado (curva laranja) não reproduz perfeitamente o espectro experimental (curva azul escuro). Isso pode levar a erro na determinação da composição dos catalisadores. Para superar essas dificuldades os espectros de cada constituinte foram determinados por ferramentas quimiométricas (MCR-ALS) durante a ativação do catalisador CoPt/COM como explicado no Capítulo II. Na Figura 90b é apresentada a combinação linear calculada a partir dos espectros determinados por MCR-ALS, observou-se que o espectro calculado reproduz muito bem o espectro experimental. No restante da tese a combinação linear dos espectros dos catalisadores será calculada somente a partir dos espectros determinados por (MCR-ALS).

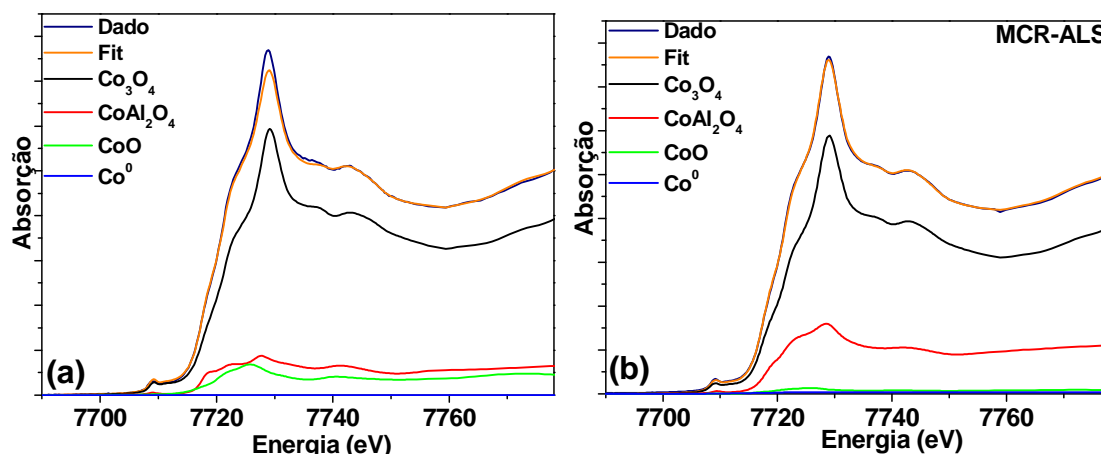


Figura 90. Combinação linear dos espectros de XANES para o catalisador Co/PrPEO utilizando (a) espectros de referências comerciais Co, CoO, Co_3O_4 e CoAl_2O_4 (b) espectros determinados por MCR-ALS.

A especificação das fases de cobalto durante a ativação determinada pela combinação linear dos espectros determinados por MCR-ALS é apresentada na Figura 91. No Capítulo IV observamos que as propriedades das aluminas tem grande impacto sobre a interação dos catalisadores de cobalto com o suporte. É esperado que essa diferença de interação entre cobalto e o suporte possa afetar a redutibilidade das espécies de cobalto. O catalisador Co/COM apresentou menor interação entre metal-suporte, não observamos a formação de CoAl_2O_4 após a calcinação e nem durante a ativação (Figura 91). Ao final da redução esse catalisador apresenta a maior quantidade de Co^0 , 89 % (Tabela 19). Já para os catalisadores suportados nas aluminas sol-gel onde o metal interage mais fortemente com o suporte observamos menor quantidade de Co^0 ao final da redução, 73 e 52 % para os catalisadores Co/PrPEO e Co/PrPPO, respectivamente.

A redutibilidade do catalisador depende de vários fatores, principalmente do tamanho das partículas do óxido metálico. Por exemplo, a produção de catalisadores de cobalto suportado em sílica a partir de carboxilatos leva a partículas de CoO muito pequenas que são completamente reduzidas acima de 700 °C. Enquanto catalisadores produzidos a partir de nitrato de cobalto possuem partículas de tamanho intermediário que podem ser reduzidas a 400 °C.¹²¹ A determinação por DRX e TEM na seção IV.2 do tamanho das partículas de Co_3O_4 nos catalisadores calcinados indicou partículas menores nos suportes sol-gel, porém entre esses suportes os valores são próximos. A

comparação do tamanho das partículas metálicas ao final da redução foi realizada analisando os dados de EXAFS ao final da redução.

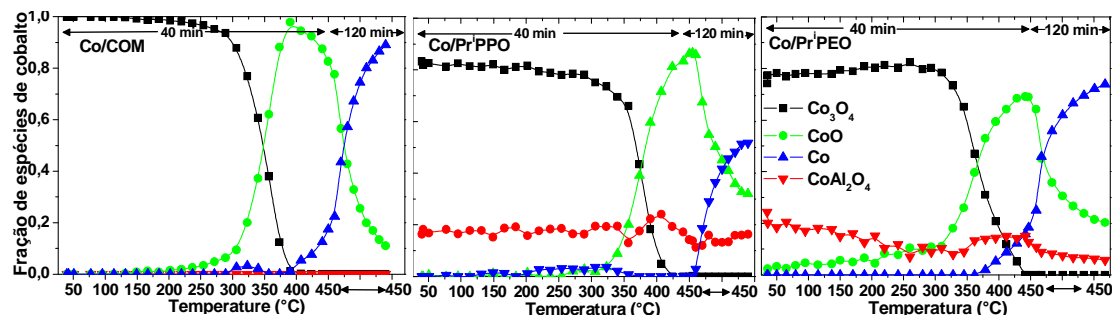


Figura 91. Especificação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES obtidos durante a ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas a partir das componentes MCR-ALS.

Tabela 19. Especificação das fases de cobalto ao final da redução.

	Co_3O_4	CoO	Co^0	CoAl_2O_4
Co/PrPEO	0 %	20 %	73 %	7 %
Co/PrPPO	0 %	32 %	52 %	16%
Co/COM	0 %	11 %	89 %	0 %

A Figura 92 apresenta a transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS das referências e dos catalisadores: calcinados, durante a redução na concentração máxima de CoO e ao final da redução. A intensidade dos picos da TF depende de vários fatores como o fator de Debye-Waller e a concentração dos componentes. Os catalisadores obtidos nesse trabalho são sistemas complexos constituídos por misturas de espécies de cobalto o que torna difícil a determinação dos parâmetros estruturais de cada espécie. Os parâmetros estruturais foram determinados apenas para os catalisadores ao final da redução pelo ajuste dos espectros de EXAFS para a primeira esfera de coordenação. O cálculo do número de vizinhos Co-Co pode fornecer informações comparativas sobre o tamanho das partículas. Ao final da redução o catalisador Co/PrPPO apresenta menores partículas de cobalto, número de vizinhos de cobalto metálico (Co-Co a aproximadamente 2,49 Å) N=6,8 (Tabela 20). Considerando a incerteza dos cálculos de N de cerca de 10 % não é possível diferenciar o número de vizinhos para as amostras Co/COM (N= 8,2) e Co/PrPEO (N=7,7). Os resultados indicam que o catalisador Co/PrPPO apresenta menores partículas de cobaltos comparados com os outros

catalisadores, porém só uma análise como, por exemplo, microscopia permitiria a determinação do tamanho. A porcentagem de Co^0 ao final da redução seguem a sequência $\text{Co/COM} > \text{Co/Pr}^i\text{PEO} > \text{Co/Pr}^i\text{PPO}$ (Figura 92) isto pode ser outra evidência de que o catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PPO}$ apresenta menores partícula, mais difíceis de serem reduzidas.

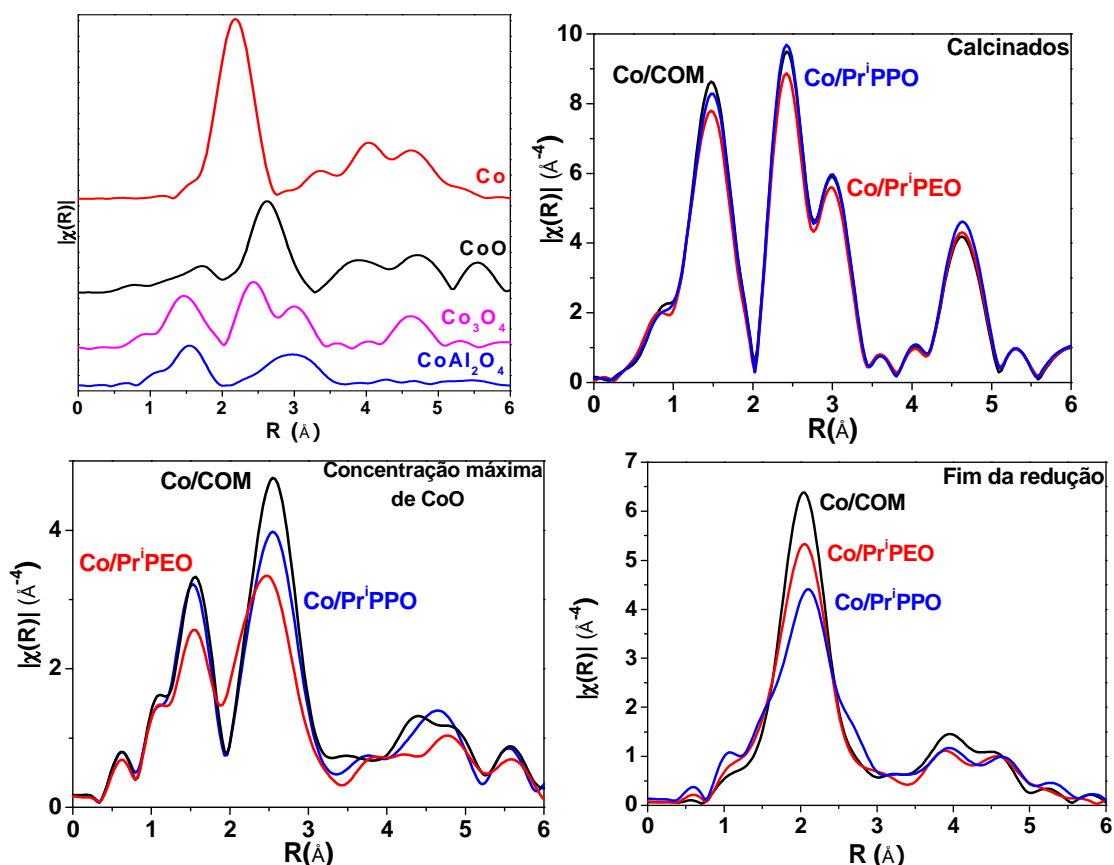


Figura 92. Transformada de Fourier dos sinais EXAFS para as referências de cobalto e para os catalisadores suportados em diferentes aluminas durante diferentes estágios da redução.

Tabela 20. Parâmetros estruturais determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Co ($S^2_0 = 0.74$).

Amostras	Path	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	Rf(%)
Co/Pr ⁱ PEO 73% (Co^0)	Co-Co	7,7	2,46	0,014	0,24
	Co-O	2,0	1,97	0,014	
	Co-Co	2,28	2,98	0,016	
Co/COM 89% (Co^0)	Co-Co	8,2	2,47	0,015	0,19
	Co-O	1,31	2,00	0,012	
	Co-Co	1,62	2,98	0,014	
Co/Pr ⁱ PPO 52% (Co^0)	Co-Co	6,8	2,48	0,012	0,096
	Co-O	2,88	1,99	0,014	
	Co-Co	4,56	3,00	0,018	

As espécies de cobalto determinadas a partir dos espectros de XANES registrados durante a reação ESR são apresentadas na Figura 93. O catalisador Co/COM apresenta maior quantidade de cobalto metálico ao final da redução, porém é possível observar a diminuição na conversão do etanol no início da reação indicando um processo de desativação pela oxidação do Co^0 . A cada temperatura da reação isotérmica a partir de 450 °C ocorre o aumento na quantidade de Co^0 , porém também ocorre a desativação. Como observado no estudo anterior apresentado na seção V. 2 a presença da espécie Co^{2+} desempenha um papel importante na estabilidade do catalisador promovendo a oxidação do coque. Por outro lado, o catalisador Co/PrPPO apresenta menor quantidade de Co^0 e consequentemente menor conversão de etanol comparado aos outros dois catalisadores, indicando que como reportado na literatura o Co^0 é o sítio ativo para a reação de reforma de etanol.⁴⁸ Esse catalisador apresenta maior quantidade de Co^{2+} , apesar de menos ativo na conversão de etanol, apresenta maior estabilidade durante a reação até 500 °C. Todos os catalisadores apresentam carbono depositado ao final da reação (Figura 94).

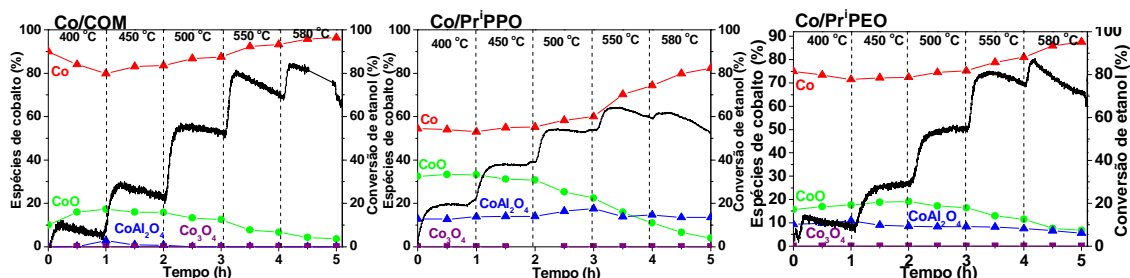


Figura 93. Correlação entre a conversão de etanol e a especiação de cobalto obtida por combinação linear dos ajustes dos espectros de XANES obtidos durante a ESR para os catalisadores suportados em diferentes aluminas.

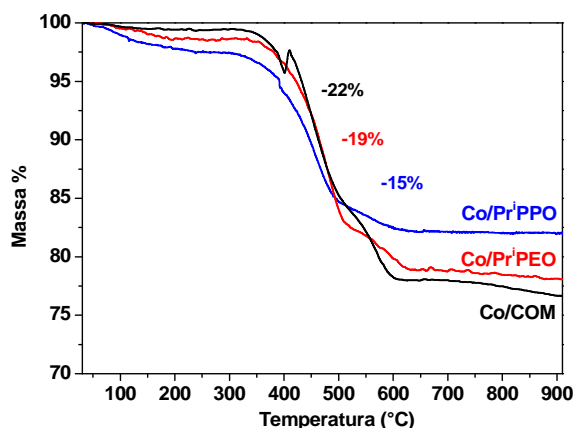
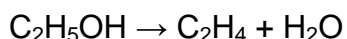


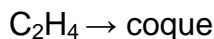
Figura 94. Curva termogravimétrica dos catalisadores após a reação de reforma de etanol.

Os catalisadores estudados apresentaram desativação durante a reação de reforma de etanol. Algumas reações paralelas durante a conversão do etanol podem levar a desativação do catalisador. As principais reações que contribuem para a formação de coque são: ^{59, 122}:

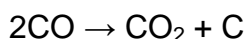
- Desidratação do etanol em etileno:



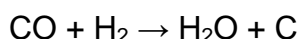
- Polimerização do etileno a coque:



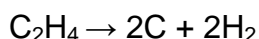
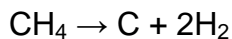
- Reação Boudouard:



- Gasificação reversa do carbono:



- Decomposição de hidrocarbonetos:



O tipo de reação depende do catalisador, das condições de reação e das propriedades ácido/base do suporte. Esses fatores também influenciam a natureza do carbono depositado, existem dois tipos gerais de depósitos de carbono descritos na literatura: filamentos de carbono e carbono amorfo. ⁵⁹ A caracterização dos catalisadores após a reação por MEV (Figura 95) mostra a densa camada de carbono na superfície dos catalisadores. Para os catalisadores Co/COM e Co/PrPEO é possível observar a deposição de filamentos de carbono de diferentes diâmetros.

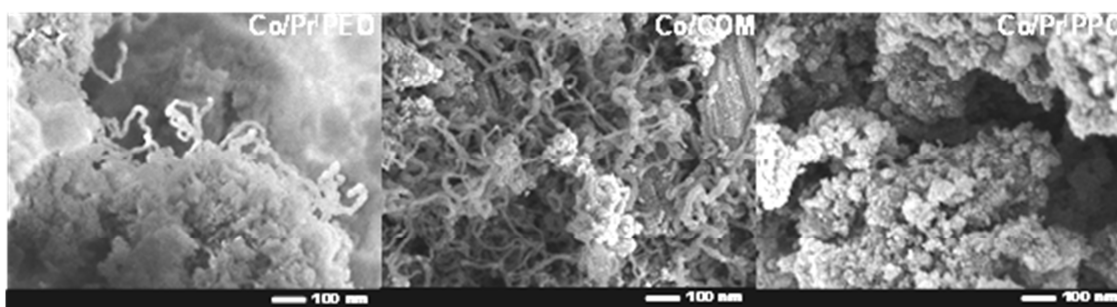


Figura 95. Micrografia dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.

Os espectros de Raman dos catalisadores após as sucessivas reações isotérmicas são apresentados na Figura 96. No espectro de Raman a presença de duas bandas largas, a banda D localizada em torno de $1300-1350\text{ cm}^{-1}$ e a banda G localizada em torno de $1590-1610\text{ cm}^{-1}$ evidenciam a deposição de coque na superfície de todos os catalisadores. A razão D/G calculadas para os diferentes catalisadores foi 1,08, 1,18 e 1,18 para Co/PrⁱPEO, Co/COM e Co/PrⁱPPO, respectivamente. Menores valores da razão D/G indicam espécies de carbono mais ordenadas, espécies gráficas.¹²³ O catalisador Co/PrⁱPEO apresenta as espécies de carbono mais ordenadas. Já os catalisadores Co/PrⁱPPO e Co/COM possuem espécies mais amorfas que são mais reativas e consequentemente mais fácil de regenerar o catalisador.

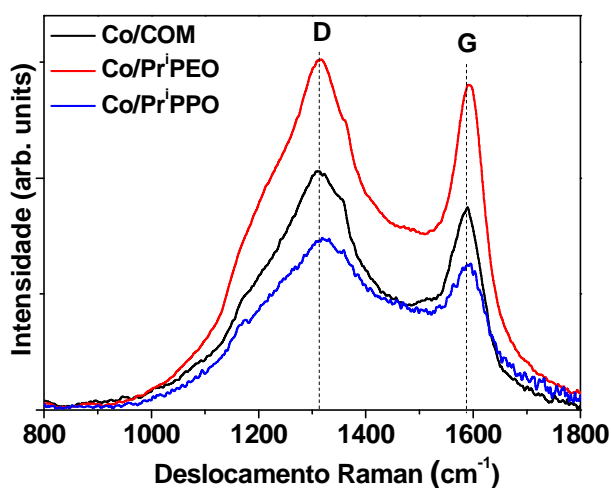


Figura 96. Espectros Raman dos catalisadores após a reação de reforma do etanol.

A reação de reforma de etanol feita apenas com as aluminas (os diferentes suportes sem cobalto) revela que o único produto formado para todos os suportes foi o etileno produzido pela desidratação do etanol (Figura 97). Na Figura 97b é apresentada a análise térmica dos suportes após a reação, foi observada a formação de coque em todos os catalisadores, indicando que como relatado na literatura nesse sistema o coque é formado principalmente pela polimerização do etileno.⁵⁹

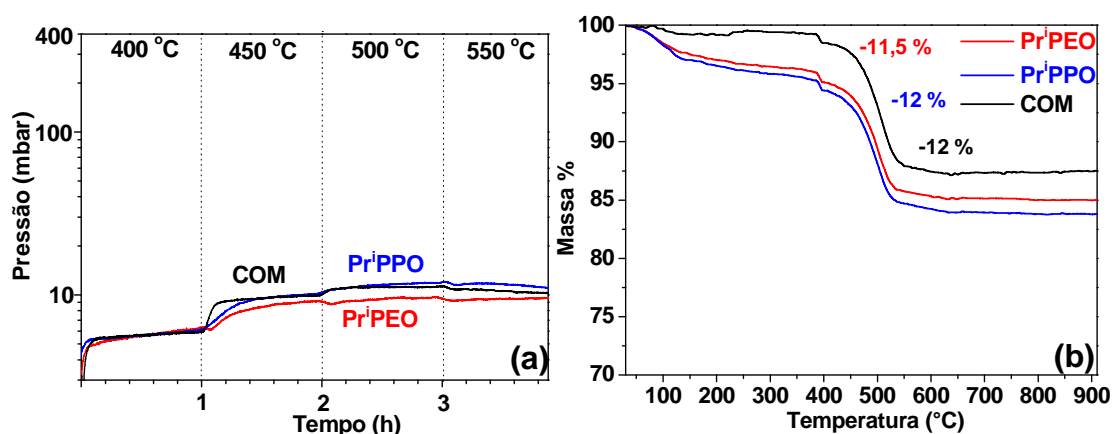


Figura 97. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol para os suportes (a) curva termogravimétrica dos suportes após a reação de reforma de etanol (b).

Para todos os catalisadores foram produzidas misturas gasosas contendo H_2 em maiores proporções (Figura 98). A composição dos gases produzidos analisada por espectrometria de massa evidencia que o catalisador Co/PrPEO é o mais eficiente para a conversão de etanol em H_2 . Como relatado no estudo anterior o balanço Co^{2+}/Co^0 é importante para a estabilidade do catalisador. A presença da espécie Co^{2+} desempenha um papel importante para a seletividade e para a desidrogenação de etanol para acetaldeído^{124 125}, o catalisador Co/PrPPO apresenta maior seletividade a acetaldeído na temperatura de 400 °C. O aumento na fração de acetaldeído é seguido pelo aumento de CH_4 , o que pode indicar que o CH_4 é formado principalmente por decomposição do acetaldeído.⁵⁹ Com o aumento da temperatura de reação ocorre a redução do Co^{2+} e consequentemente diminuição na seletividade a acetaldeído.

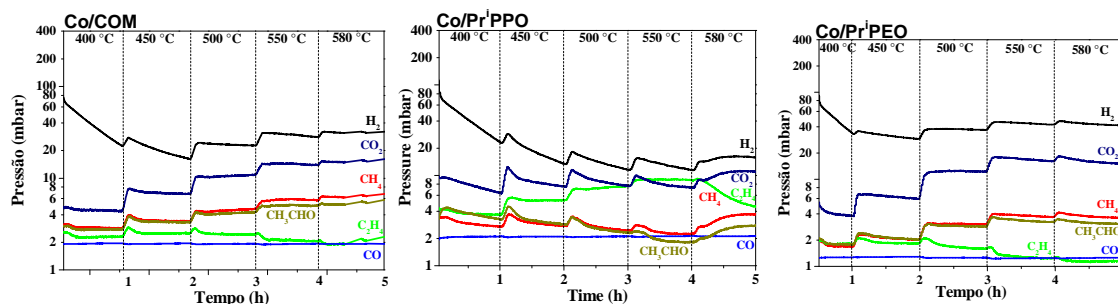


Figura 98. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol monitorada por espectrometria de massas para os catalisadores suportados em diferentes aluminas.

A quantidade de CoAl_2O_4 é praticamente constante durante a reação para todas as amostras (Figura 93) indicando que como era esperado essa espécie não participa da reação e nem da desativação do catalisador. No entanto a sua presença é considerada prejudicial para a atividade do catalisador, reduzindo o número de sítios ativos de cobalto na superfície do suporte. Para tentar minimizar a formação deste composto indesejado as aluminas foram calcinadas a 800 °C, antes da impregnação com cobalto para diminuição da reatividade do suporte.

V.4 Efeito do aumento da temperatura de calcinação do suporte (800 °C)

As aluminas sintetizadas com isopropóxido de alumínio Pr^iPEO e Pr^iPPO e com cloreto de alumínio ClPEO foram calcinadas a 800 °C antes da impregnação com cobalto. Após impregnação os catalisadores foram recalcinados a 450 °C. A especiação das fases de cobalto durante a ativação determinada por combinação linear dos espectros determinados por MCR-ALS é apresentada na Figura 99. Todos os catalisadores recém-calcinados são constituídos principalmente por Co_3O_4 . Como observado na seção IV.3 o aumento da temperatura de calcinação do suporte minimiza a reatividade das aluminas, e consequentemente diminui a formação da fase CoAl_2O_4 .

O resultados da especiação obtidos ao final da redução (Tabela 21) mostram que a porcentagem de Co^0 no catalisador $\text{Co/Pr}^i\text{PEO}$ diminuiu 24 % com o aumento da temperatura de calcinação de 600 para 800 °C. Para o catalisador suportado em Pr^iPPO a quantidade de Co^0 ao final da redução é praticamente constante independente das condições de calcinação do suporte.

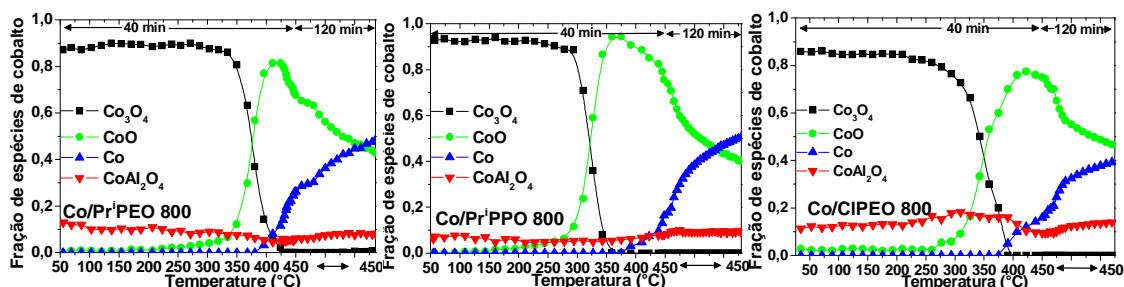


Figura 99. Especificação das fases de cobalto determinadas por combinação linear com os espectros obtidos por MCR-ALS dos espectros de XANES obtidos durante a ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C.

Tabela 21. Especificação das fases de cobalto para os catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C e 600 °C (entre parênteses).

	Co ₃ O ₄ %	CoO %	Co ⁰ %	CoAl ₂ O ₄ %
Co/Pr ⁱ PEO 800	0 (0)	42 (20)	49 (73)	9 (7)
Co/Pr ⁱ PPO 800	0 (0)	40 (32)	51 (52)	9 (16)
Co/CIPEO 800	0 (0)	46	40 %	14

Os catalisadores suportados em aluminas produzidas por isopropóxido de alumínio (PrⁱPEO e PrⁱPPO) calcinadas a 800 °C não apresentaram mudanças significativas do tamanho de partículas de cobalto, determinado pelo número de vizinhos de cobalto metálico (Co-Co R=2,50 Å) calculado a partir dos espectros de EXAFS (Figura 100 e Tabela 22). Os motivos pelo qual a redutibilidade dos catalisadores suportados em aluminas calcinadas a 800 °C ainda não estão totalmente esclarecidos.

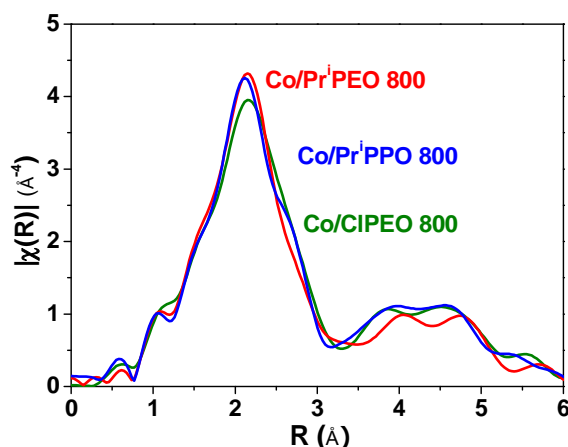


Figura 100. Transformada de Fourier dos sinais EXAFS medidos ao final da ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C.

Tabela 22. Parâmetros estruturais determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Co medidos ao final da ativação dos catalisadores suportados em diferentes aluminas calcinadas a 800 °C ($S^2_0 = 0.74$).

Amostra	Z	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)	Rf (%)
Co/Pr ⁱ PEO 800 49% (Co ⁰)	Co-Co	7,5	2,48	0,013	0,087
	Co-O	2,7	2,00	0,013	
	Co-Co	5,4	3,00	0,020	
Co/Pr ⁱ PPO 800 51% (Co ⁰)	Co-Co	6,8	2,47	0,012	0,059
	Co-O	3,1	2,02	0,014	
	Co-Co	6,2	3,01	0,018	
Co/CIPEO800 40% (Co ⁰)	Co-Co	8,25	2,49	0,013	0,075
	Co-O	3,3	2,03	0,013	
	Co-Co	6,7	3,02	0,018	

A conversão de etanol diminuiu para os catalisadores calcinados a 800 °C comparado aos catalisadores calcinados a 600 °C (Figura 101a). Esse fato está relacionado com a diminuição da quantidade de Co⁰ ao final da redução que são os sítios ativos para a reação. O catalisador suportado em alumina produzida com cloreto de alumínio (Co/CIPEO800) apresentou atividade catalítica comparável ao catalisador Co/PrⁱPPO 800 suportado em alumina produzida com isopropóxido de alumínio. A quantidade de coque ao final da reação é menor para os catalisadores Co/PrⁱPEO 800 que para o catalisador em PrⁱPEO calcinado a 600 °C determinado por análise térmica, porém como a atividade desses catalisadores é diferente não é possível distinguir se a diminuição de coque está relacionada com a mudança na reatividade ou/e a diminuição da conversão de etanol (Figura 101b).

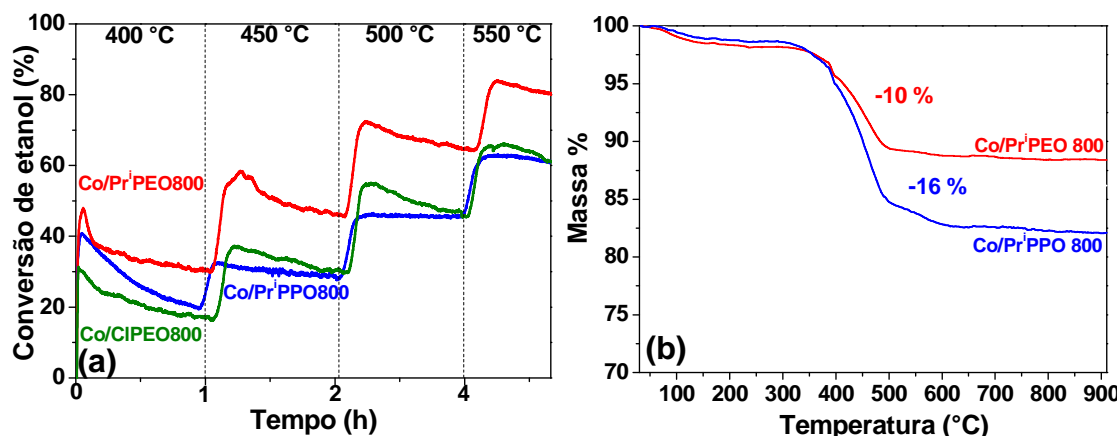


Figura 101. (a) Conversão de etanol monitorada por espectrometria de massas e (b) curva termogravimétrica dos catalisadores após a reação de reforma de etanol.

A evolução dos produtos da reação de reforma de etanol para os diferentes catalisadores suportados em alumina calcinada a 800 °C é apresentada na Figura 102. A mistura gasosa produzida pelo catalisador produzido Co/CIPEO tem composição comparável a dos catalisadores suportados em aluminas produzidas com isopropóxido de alumínio. Todos os catalisadores suportados em aluminas calcinadas a 800 °C apresentaram maior produção de subprodutos indesejáveis como etileno e monóxido de carbono.

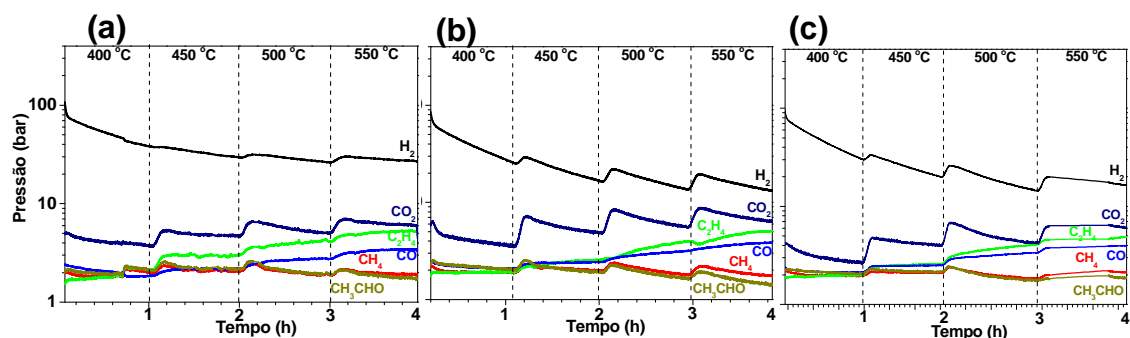


Figura 102. Evolução dos produtos da reação de reforma de etanol monitorada por espectrometria de massas para os catalisadores (a) Co/PrⁱPEO800, (b) Co/PrⁱPPO800 e (c) Co/CIPEO800.

Após as sucessivas reações isotérmicas os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de Raman (Figura 103). As bandas de carbono no espectro de Raman evidenciam coque depositado na superfície dos três catalisadores. A razão entre as bandas D/G foi de 1,22, 1,12 e 1,13 para os catalisadores Co/PrⁱPEO800, Co/PrⁱPPO800 e Co/CIPEO800 respectivamente. O catalisador Co/PrⁱPEO800 apresenta espécies de carbono

mais amorfas enquanto os outros dois catalisadores apresentam espécies mais ordenadas. Independente da alumina utilizada como suporte e da temperatura de calcinação dos suportes sempre é observada a deposição de coque ao final da reação.

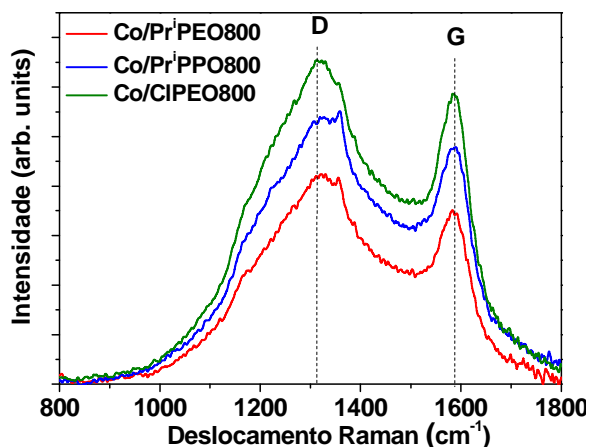


Figura 103. Espectro de Raman dos catalisadores suportados em diferentes aluminas após a reação de reforma de etanol.

V.5 Teste de estabilidade

Para tentar aumentar a quantidade de Co⁰ ao final da redução o catalisador Co/PrPEO800 foi reduzido a temperatura de 500 °C. A especiação das fases de cobalto durante a ativação é apresentada na Figura 104. O aumento de 50 °C na temperatura de redução promoveu o aumento de 9 % da quantidade de Co⁰ obtida ao final da redução (Tabela 23).

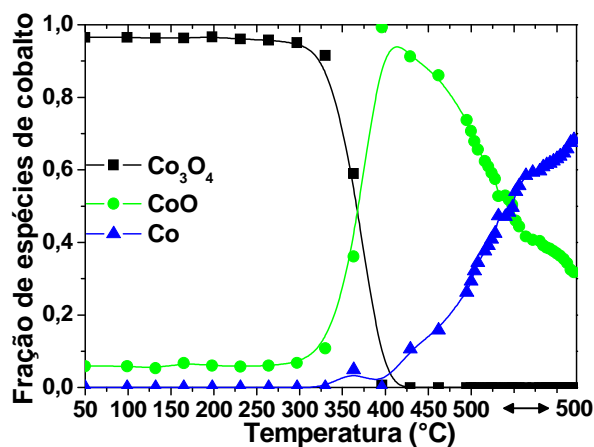


Figura 104. Especiação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES obtidos durante a ativação do catalisador Co/PrPEO800 a 500 °C por 2h.

Tabela 23. Especificação das fases de cobalto ao final da ativação a 500 °C.

	$T_{\text{redução}}$	Co_3O_4	CoO	Co^0	CoAl_2O_4
Co/Pr ⁱ PEO800	500 °C	0 %	32 %	68 %	-

A atividade deste catalisador na reação de reforma de etanol foi estudada apenas na temperatura de reação de 500 °C durante 6h. A temperatura foi escolhida para o teste de estabilidade pois nesta condição foi observada maior estabilidade dos catalisadores (Co/PrⁱPEO e Co/PrⁱPEO800) durante 1h de reação (Figura 93 e 101). A Figura 105 apresenta a especificação das fases de cobalto durante a reação isotérmica a 500 °C e a evolução dos produtos da reação. No início da reação o catalisador apresenta 26,8 % de CoO e 73,2 % de Co^0 , esse aumento do teor de cobalto metálico comparado ao final da ativação se deve ao fato do reator permanecer a 500 °C por cerca de 10 min após o final da ativação enquanto as linhas do sistema catalítico são preenchidas com a mistura etanol e água. Nos estudos anteriores não foi observada mudança significativa na especificação de cobalto neste intervalo de tempo pois ao final da ativação o reator era resfriado de 450 a 400 °C antes do início da reação de reforma de etanol.

Durante as 6 h de reação a 500 °C a quantidade de CoO diminui apenas 2,8 % (Figura 105a). O balanço entre $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ é mantido em aproximadamente 1/3 durante toda a reação. Os resultados apresentados na seção V.2 evidenciaram que a proporção molar de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ é em torno de 1/3 favorece o equilíbrio estacionário entre as etapas de conversão do etanol e oxidação do carbono depositado, resultando em estabilidade da atividade do catalisador. O resultado obtido para o catalisador Co/PrⁱPEO800 durante a reação a 500 °C por 6h também evidencia a importância do balanço entre $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ em torno de 1/3 para a estabilidade do catalisador. A produção de H_2 se mantém praticamente estável após a primeira hora de reação (Figura V.5.2b).

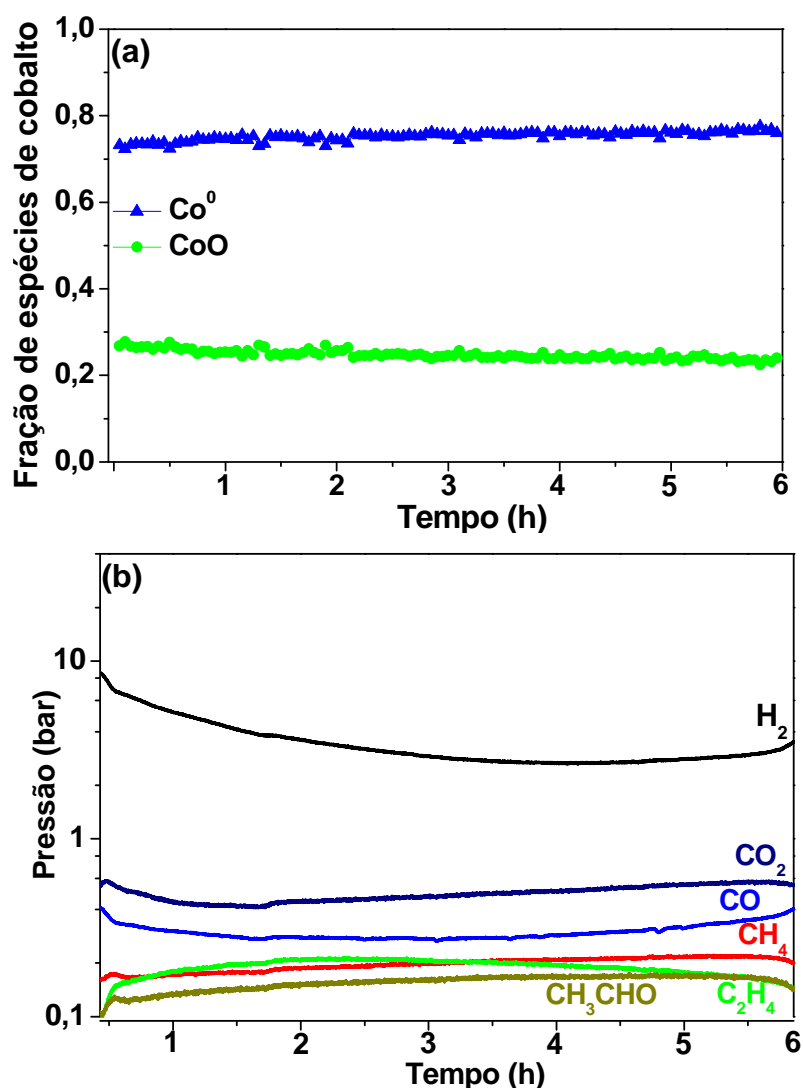


Figura 105. (a) Especificação das fases de cobalto durante a reação de reforma de etanol a 500 °C para o catalisador Co/PrPEO800 e (b) evolução dos produtos da reação determinado por espectrometria de massas.

O catalisador foi caracterizado por espectroscopia de Raman após a reação e as bandas de carbono no espectro de Raman mostrado na Figura 106 evidenciam a deposição de coque na superfície de catalisadores. O balanço entre $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0 \sim 1/3$ durante a reação tem um papel importante na oxidação do coque, equilibrando a etapa de conversão de etanol e oxidação do coque o que faz com que o catalisador seja estável. Este equilíbrio é dinâmico, não evita a formação de coque, mas oxida parte do coque formado limpando a superfície e permitindo que o catalisador continue ativo na reforma de etanol.

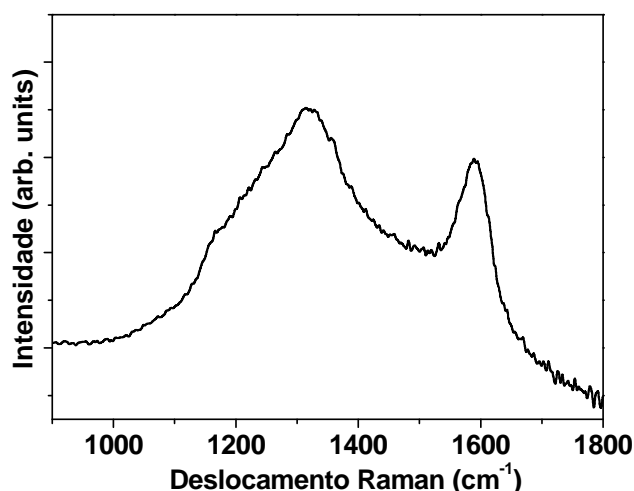


Figura 106. Espectro de Raman do catalisador Co/PrPEO800 após a reação de reforma de etanol a 500 °C durante 6h.

V.6 Regeneração do catalisador

Neste estudo observamos que a formação de coque é a principal causa de desativação dos catalisadores na reação de reforma do etanol. A caracterização dos catalisadores por Raman após a reação apresentada na seção V.3 demonstrou que as espécies de coque presentes no catalisador Co/COM são menos ordenadas. As espécies mais amorfas são mais reativas que as gráficas e podem facilmente reagir em atmosfera oxidante.¹²³ Baseado nestes resultados a amostra Co/COM foi utilizada para o estudo de regeneração do catalisador durante a reação de reforma de etanol pela introdução de pulsos de O₂. Além disso, os resultados obtidos nesta tese indicam que o balanço Co²⁺/Co⁰ em torno de 1/3 resulta em catalisadores mais estáveis. A duração dos pulsos de O₂ foi controlada para a manutenção ou regeneração da razão Co²⁺/Co⁰ \approx 3 visando a promover a re-oxidação de forma controlada de parte do Co⁰. No estudo de regeneração do catalisador Co/COM a temperatura de ativação foi de 500 °C. A Figura 107 apresenta a especiação das fases de cobalto durante a ativação utilizando as componentes calculadas por MCR-ALS.

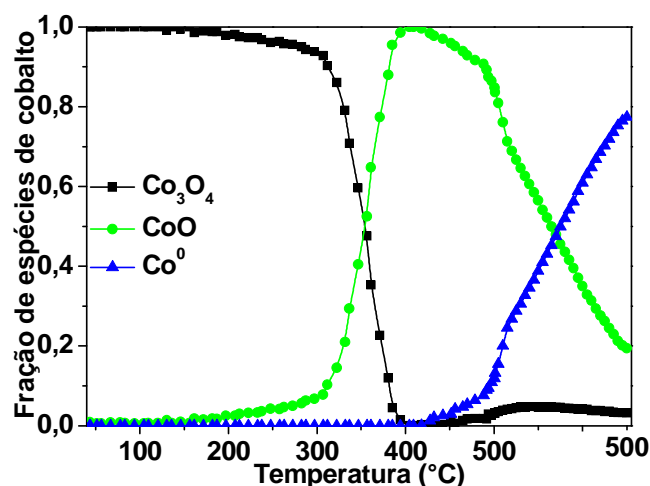


Figura 107. Especificação das fases de cobalto determinadas por combinação linear dos espectros de XANES obtidos durante a ativação do catalisador Co/COM a 500 °C.

A atividade catalítica do catalisador foi analisada na reação de reforma do etanol realizada em condição isotérmica a 450 °C por 90 min imediatamente após a ativação. A Figura 108a apresenta a evolução dos produtos durante a reação e o consumo do etanol representado pela curva laranja. É possível notar que após 45 min de reação há um aumento na quantidade de etanol indicando a desativação do catalisador que é acompanhada da diminuição da produção de hidrogênio. Na Figura 108b é apresentada a especificação das fases de cobalto durante a reação, no começo da reação observa-se uma pequena oxidação do Co^0 ($\approx 3\%$) e após 15 min a proporção entre as espécies é praticamente constante durante toda a reação.

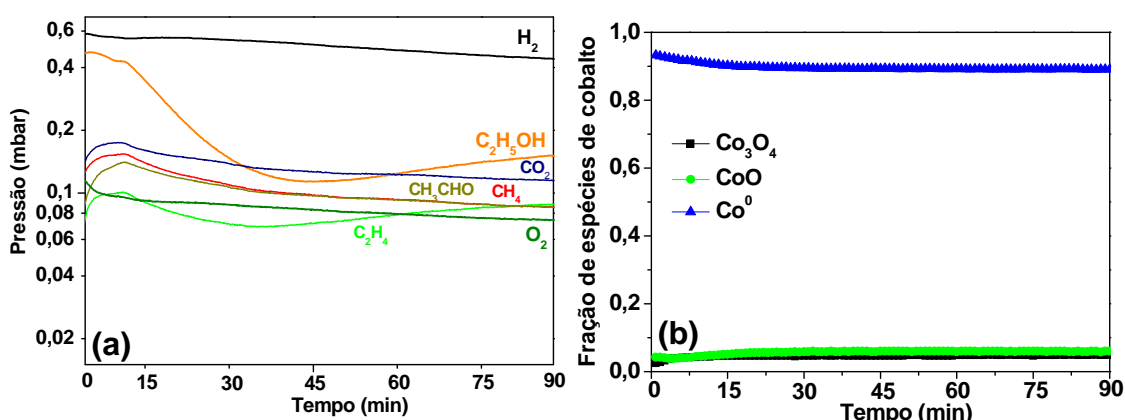


Figura 108. (a) Evolução dos produtos e (b) especificação das fases de cobalto durante a reação de reforma de etanol a 450 °C.

Um desafio na reação de reforma de etanol é acelerar a remoção de carbono, uma vez formado, ou minimizar a formação de carbono durante a reação. Para regenerar o catalisador um pulso da mistura 5% O₂/He (5 mL/min) foi introduzido no reator durante 30 min. Vale lembrar que durante toda a reação a mistura reacional C₂H₅OH/H₂O foi arrastada para o reator por um fluxo de He de 40 mL/min. Na Figura 109a é apresentada a evolução dos produtos da reação, do consumo de etanol e do oxigênio adicionado ao sistema. Como era esperado, a introdução do O₂ causa um grande aumento da quantidade de CO₂, resultado da oxidação do carbono depositado segundo a Reação 27.¹²⁶



A produção de acetaldeído também aumenta com a introdução de O₂ devido a oxidação do etanol. Neste sistema o O₂ introduzido no reator foi consumido pela oxidação do coque a CO₂ e pela re-oxidação de parte do cobalto divalente, CoO. A introdução de O₂ causou a re-oxidação de ~22 % do CoO. É interessante notar que o balanço Co²⁺/Co⁰ em torno de 1/3 foi alcançado (Figura 109b). Com a limpeza da superfície do catalisador pela remoção do coque a produção de H₂ volta a aumentar indicando que o catalisador voltou a ser ativo na reforma de etanol.

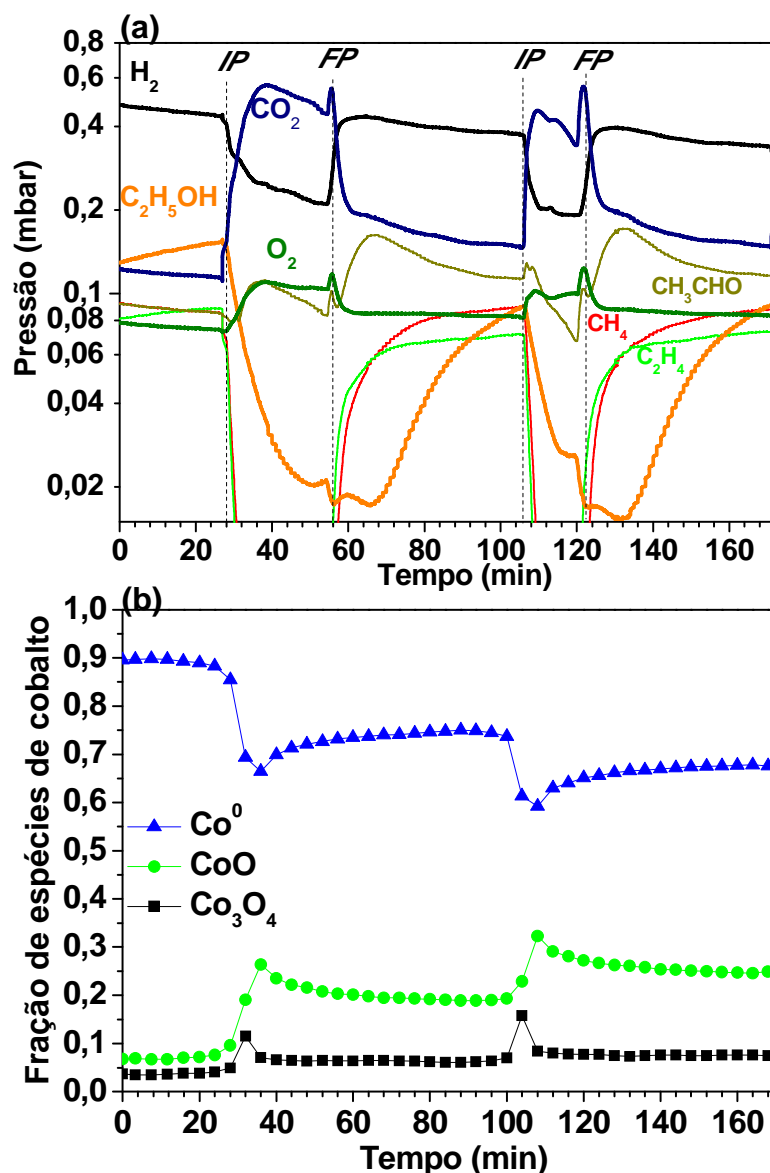


Figura 109. (a) Evolução dos produtos (*IP*=início do pulso, *FP*=fim do pulso) e (b) especiação das fases de cobalto durante a reação de reforma de etanol a 450 °C com pulsos de O_2 .

Após o fim do primeiro pulso (*FP*) observamos que novamente ocorre a desativação do catalisador seguida pelo aumento da quantidade de etanol e a diminuição na produção de H_2 . Os espectros de Raman registrados em modo *operando* durante a reação após o primeiro pulso são apresentados na Figura 110. Os espectros apresentam as bandas D referentes a carbono amorfo e G a espécies gráficas. Diferente da caracterização *ex situ* (Figura 96) os espectros coletados *in situ* e *operando* apresentam a banda G mais intensa indicando maior presença de carbono gráfico. Na Figura 110b é apresentada a evolução da intensidade dos picos D e G durante a reação. É interessante notar que no começo da reação ainda há uma pequena quantidade de coque no catalisador

(56 min). Porém esse coque remanescente é oxidado isso pode ser devido a presença de Co^{2+} que promove a oxidação desse coque. Logo antes do final do pulso de O_2 , é possível observar um aumento na quantidade de CO_2 (Figura 110a), provavelmente esse CO_2 é formado da oxidação desse coque remanescente pelas espécies Co^{2+} . Após os primeiros minutos de reação observamos o aumento na intensidade das bandas D e G das espécies de carbono indicando novamente a deposição de coque no catalisador.

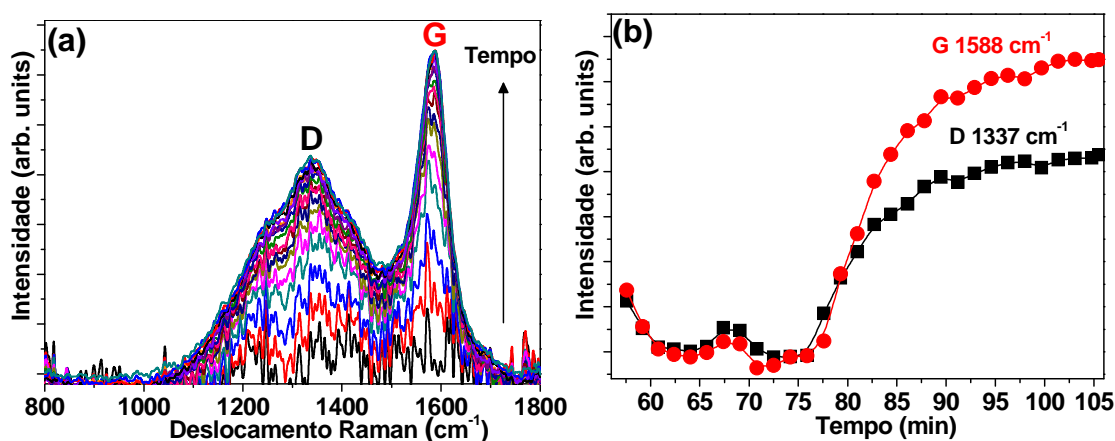


Figura 110. (a) Espectro de Raman (b) evolução das bandas D e G de Raman do catalisador Co/COM durante a reação de reforma de etanol após o primeiro pulso de O_2 .

Um segundo pulso de O_2 foi introduzido no reator. Na Figura 111 são apresentados os espectros de Raman durante o pulso de O_2 , podemos observar a diminuição da intensidade das bandas D e G indicando a oxidação dessas espécies.

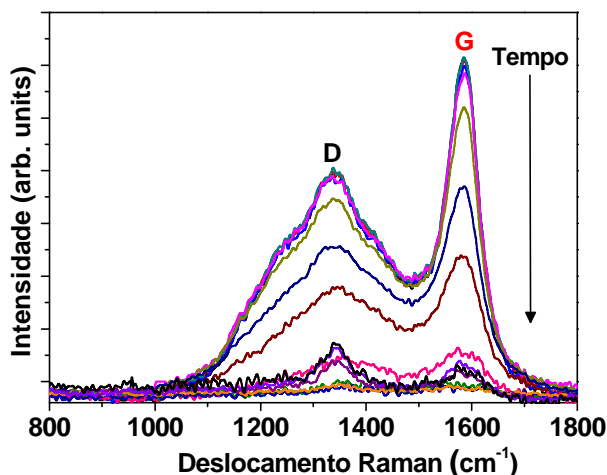


Figura 111. Espectro de Raman durante o segundo pulso de O_2 .

A Figura 112 mostra a evolução da intensidade da banda G, as espécies de cobalto determinadas por XAS e a evolução do C_2H_2OH , O_2 , H_2 e CO_2 medidos por Massas durante o segundo pulso. Após a abertura da válvula de O_2 é necessário em torno de 2 min para o preenchimento do sistema e o começo da detecção de O_2 no espectrômetro de massas. Após a introdução de O_2 no sistema podemos distinguir 3 regiões importantes:

- Região 1: observamos um aumento abrupto da quantidade de CO_2 no começo do pulso associado ao consumo de O_2 pelo coque (reação 27), e apenas uma pequena oxidação do catalisador. A quantidade de coque determinada por Raman não varia porque sua espessura é maior do que a profundidade da sonda Raman pode detectar.
- Região 2: há uma diminuição na formação de CO_2 e a oxidação do catalisador, observamos o aumento da quantidade de Co_3O_4 e CoO . Isto significa que o O_2 introduzido regenera o catalisador por oxidação do coque, mas também promove parte da re-oxidação do catalisador.
- Região 3: observamos a diminuição drástica da intensidade do coque e o desaparecimento das bandas relacionadas a coque nos espectros Raman, a espessura do coque depositado na superfície é menor do que a reposta da sonda Raman. Nós observamos que nessa região a quantidade de CoO diminui e Co^0 aumenta simultaneamente, durante esse evento não é observado o consumo de H_2 , portanto a oxidação do coque pelo CoO que é responsável pela redução do CoO a Co^0 .

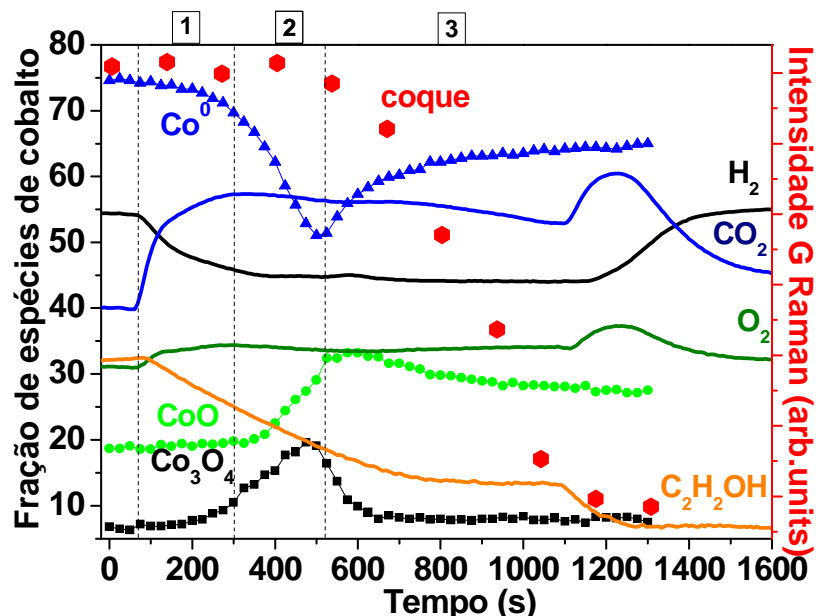


Figura 112. Evolução das bandas G do espectro de Raman (pontos), fração das espécies de cobalto (pontos+linhas) e evolução do C_2H_5OH , O_2 , H_2 e CO_2 medidos por Massas (linhas) do catalisador Co/COM durante o segundo pulso de O_2 .

Após esse estudo continuamos a reação de reforma de etanol por mais 8h30 (Figura 113). Realizamos mais dois pulsos de O_2 por 15 min, o primeiro seguido por mais 1h de reação e o segundo por 7h de reação. Após 7h de reação introduzimos mais um pulso de O_2 por 15 min no sistema e ainda foi possível regenerar o catalisador, notamos o um aumento na produção de H_2 . Esses resultados indicam que este método parece ser muito promissor para a reação de reforma de etanol, pois permite a regeneração do catalisador. Os resultados obtidos comprovam que as espécies de CoO desempenham um papel muito importante na oxidação do coque.

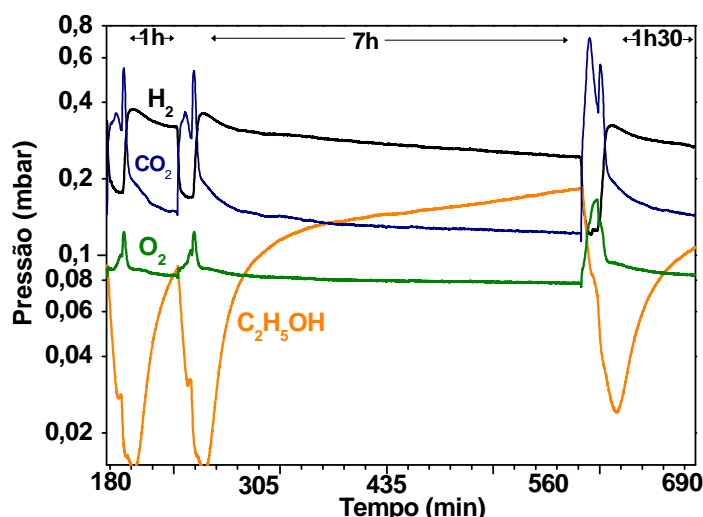


Figura 113. Evolução do H_2 , CO_2 , C_2H_5OH e O_2 durante a reação de reforma de etanol a 450 °C com pulsos de O_2 .

V.7 Conclusões do Capítulo V

Neste capítulo nós demonstramos que a interação entre o catalisador e o suporte e a temperatura de calcinação do catalisador influencia a redutibilidade do óxido de cobalto levando a diferentes quantidades de Co^0 e CoO . A temperatura de calcinação do catalisador após a impregnação do cobalto não altera estrutura dos catalisadores, como tamanho de partícula de cobalto, porém leva a diferentes quantidades de Co^0/CoO . Quando a proporção entre as espécies Co^{2+}/Co^0 em torno de 1/3 promove o balanço entre a conversão de etanol e a oxidação de carbono depositado nos catalisadores, levando a catalisadores estáveis. Com o aumento da temperatura de calcinação e o aumento dessa proporção para 1/6 esse fenômeno não é mais observado. A maior quantidade de CoO influencia a seletividade levando a formação de maior quantidade de acetaldeído. A quantidade de $CoAl_2O_4$ é constante durante a reação para todos os catalisadores estudados indicando que como esperado essa espécie não participa nem da reação nem da desativação do catalisador. A principal causa de desativação para os catalisadores estudados nesse trabalho é a deposição de coque. A produção de etileno por desidratação do etanol é a maior causa da deposição de coque nos catalisadores suportados em diferentes aluminas. O controle das espécies de cobalto pela introdução de pulsos de O_2 parece ser uma estratégia promissora para o desenvolvimento de catalisadores estáveis.

Conclusões Finais

As aluminas porosas produzidas neste trabalho possuem elevada área superficial específica e volume de poros, essas características são desejáveis em suportes de catalisadores. O método baseado na conjugação da transição sol-gel com a separação de fases se mostrou promissor para a síntese de aluminas porosas com estrutura controlável. Foi demonstrado que a adição de polímeros PEO ou PPO induz a separação de fases levando a formação de fase rica em gel constituída por espécies poliméricas de alumina e a fase rica em solvente em que o polímero (PEO ou PPO) está preferencialmente distribuído.

As aluminas produzidas a partir do isopropóxido de alumínio e o PEO possuem estrutura hierárquica de poros composta por macro e mesoporos, elevada área superficial específica (até $675 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e volume de poros ($4,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). O tamanho médio dos macro e mesoporos se tornam maiores com o aumento da concentração indutor de separação de fases. O aumento no volume total de poros está relacionado a contribuição aditiva do volume de solvente, do volume de PEO adicionado durante a síntese e sua cristalização na forma de lamelas ou esferulitas.

O polímero PPO possui um caráter mais hidrofóbico que o PEO, durante a separação de fases ocorre maior repulsão entre as cadeias do polímero e as espécies oligoméricas de alumina. Esta repulsão limita a presença de hidroxilas na interface e com isto pode-se preparar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com menor número de hidroxilas superficiais. As aluminas produzidas com PPO também apresentam estrutura hierárquica de poros, elevada área superficial específica (até $649 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e volume de poros (até $3,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

Corpos monolíticos de alumina com estreita distribuição de tamanho de poros foram preparados a partir do precursor AlCl_3 e PEO como indutor de separação de fases. Nesta síntese foi empregado um epóxido como indutor de gelatinização que promove o aumento contínuo e uniforme do pH da solução, permitindo que as reações de hidrólise e condensação ocorram de forma homogênea. Os estudos in situ por SAXS durante a gelatinização e separação de fases evidenciam a decomposição espinodal.

O ambiente químico do átomo de alumínio também é influenciado pelo método de síntese. Nas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas pelo método sol-gel e na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial a população do íon Al^{3+} na posição octaédrica (Al^{VI}) e tetraédrica (Al^{IV}) é diferente. As aluminas sol-gel e comercial foram utilizadas como suporte de catalisadores de cobalto. As propriedades das aluminas tem grande impacto sobre catalisadores de cobalto. Após a impregnação com cobalto e calcinação os catalisadores são constituídos por Co_3O_4 e CoAl_2O_4 .

A estrutura da alumina tem um papel determinante sobre a formação do espinélio CoAl_2O_4 . Os sítios Al^{VI} podem concentrar as vacâncias da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e esses defeitos facilitam a migração dos íons Co na rede da alumina levando a formação de maior quantidade de CoAl_2O_4 . Os grupos hidroxilas do suporte também desempenham um papel importante na interação metal-suporte. Foi observada maior formação de CoAl_2O_4 nas aluminas que possuíam maior quantidade de sítios Al^{VI} e de grupos hidroxilas. A cristalinidade do suporte também é um parâmetro importante na formação de CoAl_2O_4 , a alumina com estrutura amorfa apresentou CoAl_2O_4 como fase majoritária.

As propriedades das aluminas influenciam a interação metal-suporte desde a etapa de impregnação até a calcinação. Durante a impregnação observamos a formação de hidróxidos duplos lamelares (HDL) entre os íons Al^{3+} lixiviados do suporte e os íons Co^{2+} . As aluminas mais reativas (menor cristalinidade, maior quantidade de hidroxilas e sítios Al^{VI}) apresentam maior quantidade de HDL após a secagem e consequentemente maior quantidade de CoAl_2O_4 após calcinação.

Os resultados obtidos mostram que tanto a interação catalisador-suporte como a temperatura de calcinação do catalisador influenciam a redutibilidade do óxido de cobalto levando a diferentes quantidades de Co^0 e CoO . A proporção entre essas espécies tem um papel importante na atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores na reação de reforma de etanol. O sítio ativo para a reação é o Co^0 , as amostra com menor quantidade de Co^0 apresentam menor conversão de etanol. A maior quantidade de CoO influencia a seletividade levando a formação de maior quantidade de acetaldeído.

A principal causa de desativação para os catalisadores estudados nesse trabalho é a deposição de coque. A produção de etileno por desidratação do etanol é a maior causa da deposição de coque nos catalisadores suportados

em diferentes aluminas. A proporção $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ ao final da ativação em torno de 1/3 parece ser a chave para a obtenção de catalisadores estáveis, pois promove o balanço entre a conversão de etanol e a oxidação de carbono depositado nos catalisadores. A proporção $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ pode ser controlada pela natureza do suporte e pela temperatura de calcinação do catalisador. Uma estratégia promissora para promover e manter essa razão durante a operação é a introdução de pulsos de O_2 durante a reforma de etanol. Como conclusão importante do trabalho aqui reportado, nós evidenciamos que o óxido de cobalto (CoO) desempenha um papel chave na estabilidade do catalisador ao longo do tempo através da oxidação dos átomos de carbono adsorvidos e a escolha do suporte é essencial para o controle das espécies ativas de cobalto.

Perspectivas futuras

O estudo da síntese de aluminas hierarquicamente estruturadas pelo método sol-gel acompanhado de separação de fases mostra ser um vasto campo a ser explorado visando aprimorar o entendimento e controle da estrutura do material. A influência da cristalinidade do polímero na estrutura porosa indica que o estudo de polímeros com diferentes massa moleculares pode ser uma boa estratégia de síntese.

Na produção de catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a estrutura da alumina desempenha um papel importante na formação de HDL e aluminato de cobalto. O controle das propriedades das aluminas e das condições da impregnação são parâmetros que podem evitar a formação de HDL, por exemplo, o pH perto do ponto isoeletrico favorece a dissolução da alumina e consequentemente a formação de HDL. A investigação detalhada das condições de impregnação é um estudo a ser feito para produção dos catalisadores.

Neste trabalho evidenciamos a importância da proporção $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ em torno de 1/3 para estabilidade dos catalisadores. Nós demonstramos que para diferentes amostras essa proporção é importante. Outro estudo a ser efetuado é sobre o controle desta proporção em torno de 1/3 através de pulsos de O_2 na mesma amostra durante um longo período de tempo investigando a atividade e estabilidade.

Referências

- 1 O'DELL, L. A.; SAVIN, S. L. P.; CHADWICK, A. V.; SMITH, M. E. A ^{27}Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: identification of the NMR parameters of the $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ transition alumina phase. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 31, n. 4, p. 169-173, 2007.
- 2 LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995-2012, 1998.
- 3 RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 2, p. 335-345, 2005.
- 4 AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous catalysis for the synthetic chemista**. New York: Marcel Dekker, 1996. 647 p.
- 5 PERI, J. B. A model for surface of gamma-alumina. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 1, p. 220-230, 1965.
- 6 RINALDI SOBRINHO, R. **Síntese de aluminas sol-gel**: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas. 2006. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.
- 7 IONESCU, A.; ALLOUCHE, A.; AYCARD, J. P.; RAJZMANN, M.; HUTSCHKA, F. Study of gamma-alumina surface reactivity: adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 36, p. 9359-9366, 2002.
- 8 MORRIS, S. M.; FULVIO, P. F.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 45, p. 15210-15216, 2008.
- 9 LESANT, C.; KLEPPA, G.; ARLA, D.; GLOMM, W. R.; OYE, G. Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1/3, p. 245-251, 2009.
- 10 MARQUEZ-ALVAREZ, C.; ZILKOVA, N.; PEREZ-PARIENTE, J.; CEJKA, J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 50, n. 2, p. 222-286, 2008.
- 11 POSSATO, L. G.; DINIZ, R. N.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013.

- 12 ZHANG, K.; FU, Z.; NAKAYAMA, T.; NIIHARA, K. Structural evolution of hierarchically macro/mesoporous Al_2O_3 monoliths under heat-treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 153, p. 41-46, 2012.
- 13 DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.
- 14 LAKES, R. Materials with structural hierarchy. **Nature**, v. 361, n. 6412, p. 511-515, 1993.
- 15 YANG, P.; DENG, T.; ZHAO, D.; FENG, P.; PINE, D.; CHMELKA, B. F.; WHITESIDES, G. M.; STUCKY, G. D. Hierarchically ordered oxides. **Science**, v. 282, n. 5397, p. 2244-2246, 1998.
- 16 ZHANG, K.; FU, Z.; NAKAYAMA, T.; SUZUKI, T.; SUEMATSU, H.; NIIHARA, K. One-pot synthesis of hierarchically macro/mesoporous Al_2O_3 monoliths from a facile sol-gel process. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 11, p. 2155-2162, 2011.
- 17 LI, X.; LIU, X.; YAN, X.; ZHANG, Z.; HAN, D.; HAN, L.; YAN, Z. A facile one step synthesis of alumina monolith with bimodal pore structure from emulsion template. **Materials Letters**, v. 68, p. 234-236, 2012.
- 18 JONES, B. H.; LODGE, T. P. Hierarchically porous silica prepared from ionic liquid and polymeric bicontinuous microemulsion templates. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 21, p. 4824-4831, 2011.
- 19 TOKUDOME, Y.; FUJITA, K.; NAKANISHI, K.; MIURA, K.; HIRAO, K. Synthesis of monolithic Al_2O_3 with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3393-3398, 2007.
- 20 DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, p. 181-192, 2008.
- 21 NAKANISHI, K. Pore structure control of silica gels based on phase separation. **Journal of Porous Materials**, v. 4, n. 2, p. 67-112, 1997.
- 22 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 23 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- 24 LIVAGE, J.; BETEILLE, F.; ROUX, C.; CHATRY, M.; DAVIDSON, P. Sol-gel synthesis of oxide materials. **Acta Materialia**, v. 46, n. 3, p. 743-750, 1998.
- 25 GAWEL, B.; GAWEL, K.; OYE, G. Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2815-2833, 2010.

- 26 GUO, X.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; ZHU, Y.; YANG, H. Preparation of macroporous cordierite monoliths via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 3, p. 817-823, 2014.
- 27 TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; FUJITA, K.; AKAMATSU, H.; HANADA, T. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, n. 2, p. 506-513, 2009.
- 28 NUMATA, M.; TAKAHASHI, R.; YAMADA, I.; NAKANISHI, K.; SATO, S. Sol-gel preparation of Ni/TiO₂ catalysts with bimodal pore structures. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, n. 1/2, p. 66-72, 2010.
- 29 NAKANISHI, K.; TANAKA, N. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 863-873, 2007.
- 30 TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; HANADA, T. In situ SAXS observation on metal-salt-derived alumina sol-gel system accompanied by phase separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 2, p. 303-308, 2010.
- 31 CAHN, J. W. On spinodal decomposition. **Acta Metallurgica**, v. 9, n. 9, p. 795-801, 1961.
- 32 CAHN, J. W. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 1, p. 93-99, 1965.
- 33 KAUSCH, H.-H.; HEYMANS, N.; PLUMMER, C.; DECROLY, P. **Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques**. Lausanne: PPUR presses polytechniques, 2001. 657 p.
- 34 NAKANISHI, K.; TAKAHASHI, R.; NAGAKANE, T.; KITAYAMA, K.; KOHEIYA, N.; SHIKATA, H.; SOGA, N. Formation of hierarchical pore structure in silica gel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 17, p. 191-210, 2000.
- 35 GUO, X.; CAI, X.; SONG, J.; ZHU, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; YANG, H. Facile synthesis of monolithic mayenite with well-defined macropores via an epoxide-mediated sol-gel process accompanied by phase separation. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 5832-5839, 2014.
- 36 GUO, X.; LI, W.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; ZHU, Y.; YANG, H. Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 10, p. 1967-1974, 2013.

- 37 NAKANISHI, K.; SOGA, N. Phase-separation in gelling silica organic polymer-solution - systems containing poly(sodium styrenesulfonate). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, p. 2518-2530, 1991.
- 38 TAKAHASHI, R.; NAKANISHI, K.; SOGA, N. Aggregation behavior of alkoxide-derived silica in sol-gel process in presence of poly(ethylene oxide). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 17, n. 1, p. 7-18, 2000.
- 39 NAKANISHI, K. Functional porous materials via sol-gel with phase separation. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 115, n. 3, p. 169-175, 2007.
- 40 GASH, A. E.; TILLOTSON, T. M.; SATCHER, J. H.; POCO, J. F.; HRUBESH, L. W.; SIMPSON, R. L. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 999-1007, 2001.
- 41 KIDO, Y.; HASEGAWA, G.; KANAMORI, K.; NAKANISHI, K. Porous chromium-based ceramic monoliths: oxides (Cr_2O_3), nitrides (CrN), and carbides (Cr_3C_2). **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 3, p. 745-752, 2014.
- 42 LI, W.; ZHU, Y.; GUO, X.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; HUI, Y. Preparation of a hierarchically porous AlPO_4 monolith via an epoxide-mediated sol-gel process accompanied by phase separation. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 4, 2013. doi:10.1088/1468-6996/14/4/045007.
- 43 YANG, Z.; SHIMIZU, T.; KITAJIMA, T.; MORISATO, K.; MOITRA, N.; BRUN, N.; KIYOMURA, T.; KANAMORI, K.; TAKEDA, K.; KURATA, H.; TAFU, M.; NAKANISHI, K. Synthesis of robust hierarchically porous zirconium phosphate monolith for efficient ion adsorption. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 2444-2450, 2014.
- 44 KIDO, Y.; NAKANISHI, K.; MIYASAKA, A.; KANAMORI, K. Synthesis of monolithic hierarchically porous iron-based xerogels from iron(III) salts via an epoxide-mediated sol-gel process. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 11, p. 2071-2077, 2012.
- 45 ERTL, G.; KNOZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 719 p.
- 46 JI, L.; LIN, J.; ZENG, H. C. Metal-support interactions in $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: a comparative study on reactivity of support. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 8, p. 1783-1790, 2000.
- 47 MOODLEY, D. J.; SAIB, A. M.; van de LOOSDRECHT, J.; WELKER-NIEUWOUDT, C. A.; SIGWEBELA, B. H.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Catalysis Today**, v. 171, p. 192-200, 2011.

48 MARTONO, E.; VOHS, J. M. Support effects in cobalt-based ethanol steam reforming catalysts: reaction of ethanol on Co/CeO₂/YSZ(100) model catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 291, p. 79-86, 2012.

49 D'ESPINOSE de la CAILLERIE, J.-B.; BOBIN, C.; REBOURS, B.; CLAUSE, O. Alumina/water interfacial phenomena during impregnation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 91, p. 169-184, 1995.

50 D'ESPINOSE de la CAILLERIE, J.-B.; KERMAREC, M.; CLAUSE, O. Impregnation of .gamma.-alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 46, p. 11471-11481, 1995.

51 BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; VAKROS, J.; LYCOURGHOTIS, A. Adsorption of cobalt species on the interface, which is developed between aqueous solution and metal oxides used for the preparation of supported catalysts: a critical review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n. 3, p. 97-120, 2004.

52 BOURIKAS, K.; VAKROS, J.; FOUNTZOULA, C.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Interface science for optimizing the size of oxidic nanoparticles in supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 128, n. 3/4, p. 138-144, 2007.

53 JACOBS, G.; DAS, T. K.; ZHANG, Y. Q.; LI, J. L.; RACOILLET, G.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, n. 1/2, p. 263-281, 2002.

54 BANACH, B.; MACHOCKI, A.; RYBAK, P.; DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GAC, W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 28-35, 2011.

55 FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 439-452, 2004.

56 BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAN, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. **Chemical Papers**, v. 65, n. 3, p. 251-266, 2011.

57 ÁVILA NETO, C. N.; LIBERATORI, J. W. C.; SILVA, A. M. da; ZANCHET, D.; HORI, C. E.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. **Journal of Catalysis**, v. 287, p. 124-137, 2012.

- 58 BAYRAM, B.; SOYKAL, I. I.; von DEAK, D.; MILLER, J. T.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 77-89, 2011.
- 59 MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094-4123, 2012.
- 60 PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: effect of addition of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 482-489, 2008.
- 61 ROCHET, A.; MOIZAN, V.; PICHON, C.; DIEHL, F.; BERLIET, A.; BRIOIS, V. In situ and operando structural characterisation of a Fischer-Tropsch supported cobalt catalyst. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 186-191, 2011.
- 62 DAS, T.; DEO, G. Effects of metal loading and support for supported cobalt catalyst. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 116-124, 2012.
- 63 CHU, W.; CHERNAVSKII, P. A.; GENGEMBRE, L.; PANKINA, G. A.; FONGARLAND, P.; KHODAKOV, A. Y. Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 252, p. 215-230, 2007.
- 64 ÁVILA NETO, C. N.; ZANCHET, D.; HORI, C. E.; RIBEIRO, R. U.; BUENO, J. M. C. Interplay between particle size, composition, and structure of MgAl₂O₄-supported Co–Cu catalysts and their influence on carbon accumulation during steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 222-237, 2013.
- 65 SATO, Y.; NAKANISHI, K.; HIRAO, K.; JINNAI, H.; SHIBAYAMA, M.; MELNICHENKO, Y. B.; WIGNALL, G. D. Formation of ordered macropores and templated nanopores in silica sol-gel system incorporated with EO-PO-EO triblock copolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 117-122, 2001.
- 66 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1997. 303 p.
- 67 PATTERSON, A. L. The diffraction of x-rays by small crystalline particles. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 972-977, 1939.
- 68 PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Construção de uma câmara para monitoramento in situ do processo de secagem de geis e sólidos porosos. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1455-1458, 2011.

69 FLANK, A. M.; CAUCHON, G.; LAGARDE, P.; BAC, S.; JANOUSCH, M.; WETTER, R.; DUBUISSON, J. M.; IDIR, M.; LANGLOIS, F.; MORENO, T.; VANTELON, D. LUCIA, a microfocus soft XAS beamline. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 246, n. 1, p. 269-274, 2006.

70 FONDA, E.; ROCHET, A.; RIBBENS, M.; BARTHE, L.; BELIN, S.; BRIOIS, V. The SAMBA quick-EXAFS monochromator: XAS with edge jumping. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 19, n. 3, p. 417-424, 2012.

71 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.

72 CASSINELLI, W. H.; MARTINS, L.; PASSOS, A. R.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; ROCHET, A.; BRIOIS, V. Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray absorption spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst. **Catalysis Today**, v. 229, p. 114-122, 2014.

73 MANCEAU, A.; MARCUS, M.; LENOIR, T. Estimating the number of pure chemical components in a mixture by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 21, n. 5, p. 1140-1147, 2014.

74 CARVALHO, H. W. P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; LEROUX, F.; MENEAU, F.; BRIOIS, V. XAS/WAXS time-resolved phase speciation of chlorine LDH thermal transformation: emerging roles of isovalent metal substitution. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 14, p. 2855-2867, 2013.

75 CONTI, P.; ZAMPONI, S.; GIORGETTI, M.; BERRETTONI, M.; SMYRL, W. H. multivariate curve resolution analysis for interpretation of dynamic Cu K-edge X-ray absorption spectroscopy spectra for a Cu doped V_2O_5 lithium battery. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 9, p. 3629-3635, 2010.

76 VORONOV, A.; URAKAWA, A.; van BEEK, W.; TSAKOUMIS, N. E.; EMERICH, H.; RØNNING, M. Multivariate curve resolution applied to in situ X-ray absorption spectroscopy data: an efficient tool for data processing and analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 840, p. 20-27, 2014.

77 FARO JUNIOR, A. C.; RODRIGUES, V. O.; EON, J.-G.; ROCHA, A. S. Análise por componentes principais de espectros nexafs na especiação do molibdênio em catalisadores de hidrotratamento. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1342-1347, 2010.

78 MALINOWSKI, E. R. **Factor analysis in chemistry**. New York: Wiley Interscience, 1991. v. 3, 368 p.

- 79 MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1525-1532, 2014.
- 80 CATTELL, R. B. The scree test for number of factors. **Multivariate Behavioral Research**, v. 1, n. 2, p. 245-276, 1966.
- 81 La FONTAINE, C.; BARTHE, L.; ROCHET, A.; BRIOIS, V. X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis: performances at the SOLEIL's SAMBA beamline. **Catalysis Today**, v. 205, p. 148-158, 2013.
- 82 ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 866 p.
- 83 PRIYA, G. K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K. G. K.; DAMODARAN, A. D.; ARULDHAS, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 19, p. 1584-1587, 1997.
- 84 RIELLO, P.; MINESSO, A.; CRAIEVICH, A.; BENEDETTI, A. Synchrotron SAXS study of the mechanisms of aggregation of sulfate zirconia sols. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 15, p. 3390-3399, 2003.
- 85 GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small-angle scattering of X-rays**. New York: Wiley, 1995. 268 p.
- 86 AWANO, C. M.; VICENTE, F. S. de; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. Structure and growth kinetics of 3-glycidoxypyltrimethoxysilane-derived organic/silica hybrids at different temperatures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 45, p. 24274-24280, 2012.
- 87 RINALDI, R.; FUJIWARA, F. Y.; HÖLDERICH, W.; SCHUCHARDT, U. Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: new findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 92-101, 2006.
- 88 SLADE, R. C. T.; SOUTHERN, J. C.; THOMPSON, I. M. ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation of thermal transformation sequences of alumina hydrates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 875-879, 1991.
- 89 WASHBURN, E. W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. **Proceedings of the National Academy Sciences of the United States of America**, v. 7, n. 4, p. 115-116, 1921.
- 90 BAUMANN, T. F.; GASH, A. E.; CHINN, S. C.; SAWVEL, A. M.; MAXWELL, R. S.; SATCHER, J. H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 395-401, 2005.

- 91 VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; AWANO, C. M.; CHIAPPIM, W.; VICENTE, F. S. de. Dynamic scaling and growth kinetics of 3-glycidoxypolytrimethoxysilane-derived organic/silica hybrids. **Macromolecules**, v. 44, n. 17, p. 6849-6855, 2011.
- 92 MARTINS, L.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1/2, p. 268-275, 2010.
- 93 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Porosity evolution in SnO₂ xerogels during sintering under isothermal conditions. **Physical Review B**, v. 51, n. 14, p. 8801-8809, 1995.
- 94 BECHARA, R.; BALLOY, D.; DAUPHIN, J.-Y.; GRIMBLOT, J. Influence of the characteristics of gamma-aluminas on the dispersion and the reducibility of supported cobalt catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 7, p. 1703-1711, 1999.
- 95 BRIOIS, V.; CARTIER dit MOULIN, C.; VERDAGUER, M. Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. **L'Actualité Chimique**, v. 3, p. 31-40, 2000.
- 96 ROCCA, E.; VANTELON, D.; REGUER, S.; MIRAMBET, F. Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, p. 905-911, 2012.
- 97 TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 3393-3403, 2005.
- 98 van BOKHOVEN, J. A.; SAMBE, H.; RAMAKER, D. E.; KONINGSBERGER, D. C. Al K-edge near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) study on the coordination structure of aluminum in minerals and Y zeolites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 36, p. 7557-7564, 1999.
- 99 DOYLE, C. S.; TRAINA, S. J.; RUPPERT, H.; KENDELEWICZ, T.; REHR, J. J.; BROWN, G. E. XANES studies at the Al K-edge of aluminium-rich surface phases in the soil environment. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, p. 621-623, 1999.
- 100 WILSON, S. J.; Mc CONNELL, J. D. C. A kinetic study of the system γ -AlOOH-Al₂O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 315-322, 1980.
- 101 WANG, Y. G.; BRONSVELD, P. M.; DEHOSSON, J. T. M.; DJURIČIĆ, B.; McGARRY, D.; PICKERING, S. Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1655-1660, 1998.

102 TSAKOUMIS, N. E.; RØNNING, M.; BORG, Ø.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: a review. **Catalysis Today**, v. 154, n. 3/4, p. 162-182, 2010.

103 HEEMEIER, M.; FRANK, M.; LIBUDA, J.; WOLTER, K.; KUHLENBECK, H.; BÄUMER, M.; FREUND, H. J. The influence of OH groups on the growth of rhodium on alumina: a model study. **Catalysis Letters**, v. 68, p. 19-24, 2000.

104 LI, M.; LI, H.; JIANG, F.; CHU, Y.; NIE, H. Effect of surface characteristics of different alumina on metal-support interaction and hydrodesulfurization activity. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1281-1285, 2009.

105 ZEPEDA, T. A.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; HALACHEV, T. Effect of Ti on the catalytic properties of CoMo/Ti(x)-HMS catalysts in the reaction of hydrodesulfurization of 4-ethyl-6-methyl dibenzothiophene. **Journal of Catalysis**, v. 242, n. 2, p. 254-269, 2006.

106 VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Cobalt oxide supported γ -alumina catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration. **Langmuir**, v. 18, n. 2, p. 417-422, 2002.

107 van de LOOSDRECHT, L.; van de HAAR, M.; van de KRAAN, A. M.; van DILLEN, A. J.; GEUS, J. W. Preparation and properties of supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 150, n. 2, p. 365-376, 1997.

108 VORDONIS, L.; SPANOS, N.; KOUTSOUKOS, P. G.; LYCOURGHOTIS, A. Mechanism of adsorption of cobalt(2+) and nickel(2+) ions on the "pure and fluorinated γ -alumina/electrolyte solution" interface. **Langmuir**, v. 8, n. 7, p. 1736-1743, 1992.

109 THOMAS, H. J.; BLANCO, M. N.; CACERES, C. V.; FIRPO, N.; LLAMBIAS, F. J. G.; FIERRO, J. L. G.; AGUDO, A. L. Genesis of zinc-cobalt promoted hydrotreating catalysts: adsorption isotherms of Zn and/or Co on Al_2O_3 . **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions**, v. 86, n. 15, p. 2765-2773, 1990.

110 SONG, D.; LI, J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, p. 206-212, 2006.

111 XU, R.; ZENG, H. C. Synthesis of nanosize supported hydrotalcite-like compounds $\text{CoAl}_x(\text{OH})_{2+2x}(\text{CO}_3)_y(\text{NO}_3)_{x-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 2, p. 297-303, 2001.

112 TOWLE, S. N.; BARGAR, J. R.; BROWN, G. E.; PARKS, G. A. Surface precipitation of Co(II)(aq) on Al_2O_3 . **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 187, n. 1, p. 62-82, 1997.

- 113 SAMPANTHAR, J. T.; ZENG, H. C. Synthesis of $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites via decomposition of $\text{Co}^{\text{II}}_{0.73}\text{Co}^{\text{III}}_{0.27}(\text{OH})_{2.00}(\text{NO}_3)_{0.23}(\text{CO}_3)_{0.02}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in a sol-gel-derived $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ matrix. **Chemistry of Materials**, v. 13, n.12, p. 4722-4730, 2001.
- 114 ROCHET, A.; MOIZAN, V.; DIEHL, F.; PICHON, C.; BRIOIS, V. Quick-XAS and Raman operando characterisation of a cobalt alumina-supported catalyst under realistic Fischer-Tropsch reaction conditions. **Catalysis Today**, v. 205, p. 94-100, 2013.
- 115 PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V. Effect of the balance between Co(II) and Co(0) oxidation states on the catalytic activity of cobalt catalysts for ethanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 229, p. 88-94, 2014.
- 116 SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/La- Al_2O_3 catalysts: influence of lanthanum loading. **Catalysis Today**, v. 129, p. 336-345, 2007.
- 117 DAVIDSON, S. D.; ZHANG, H.; SUN, J.; WANG, Y. Supported metal catalysts for alcohol/sugar alcohol steam reforming. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 31, p. 11782-11802, 2014.
- 118 SATTLE, J. J. H. B.; BEALE, A. M.; WECKHUYSEN, B. M. Operando Raman spectroscopy study on the deactivation of Pt/ Al_2O_3 and Pt-Sn/ Al_2O_3 propane dehydrogenation catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 29, p. 12095-12103, 2013.
- 119 KIM, K. S.; LEE, Y. K. The active phase of NaCo/ZnO catalyst for ethanol steam reforming: EXAFS and in situ XANES studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5378-5382, 2010.
- 120 LLORCA, J.; PISCINA, P. R. de la.; DALMON, J. A.; SALES, J.; HOMS, N. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts - effect of the metallic precursor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, p. 355-369, 2003.
- 121 TSUBAKI, N.; SUN, S.; FUJIMOTO, K. Different functions of the noble metals added to cobalt catalysts for fischer-tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 2, p. 236-246, 2001.
- 122 LIU, S.; ZHANG, K.; FANG, L.; LI, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol. **Energy Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1365-1370, 2008.
- 123 SIMSON, A.; FARRAUTO, R.; CASTALDI, M. Steam reforming of ethanol/gasoline mixtures: deactivation, regeneration and stable performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 295-303, 2011.

124 MARTONO, E.; VOHS, J. M. Active sites for the reaction of ethanol to acetaldehyde on Co/YSZ(100) model steam reforming catalysts. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 10, p. 1414-1420, 2011.

125 MARTONO, E.; VOHS, J. M. Support effects in cobalt-based ethanol steam reforming catalysts: reaction of ethanol on Co/CeO₂/YSZ(100) model catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 291, p. 79-86, 2012.

126 MAIA, T. A.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Study of Co/CeO₂- γ -Al₂O₃ catalysts for steam and oxidative reforming of ethanol for hydrogen production. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 134-145, 2014.